



Tânia Filipa Cardoso Dias
Licenciada em Ciências da Arte e do Património

Estudo e Intervenção no Livro de Consultas e Decretos da Rainha D. Maria I – Aplicação e métodos de remoção de reforços e adesivos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Especialização em Documentos Gráficos

Orientador: Doutora Maria da Conceição Lopes Casanova,
Professora Auxiliar Convidada, FCT/UNL

Co-orientador: Doutora Adriana Ferreira, Conservadora-
Restauradora, AML

Júri:
Presidente: Prof. Doutora Maria João Melo
Arguente: Laura Moura

Outubro de 2015



Tânia Filipa Cardoso Dias
Licenciada em Ciências da Arte e do Património

Estudo e Intervenção no Livro de Consultas e Decretos da Rainha D. Maria I – Aplicação e métodos de remoção de reforços e adesivos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Especialização em Documentos Gráficos

Orientador: Doutora Maria da Conceição Lopes Casanova,
Professora Auxiliar Convidada, FCT/UNL

Co-orientador: Doutora Adriana Ferreira, Conservadora-
Restauradora, AML

Júri:
Presidente: Prof. Doutora Maria João Melo
Arguente: Laura Moura

Outubro de 2015



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Estudo e Intervenção no Livro de Consultas e Decretos da Rainha D. Maria I – Aplicação e métodos de remoção de reforços e adesivos

© Tânia Filipa Cardoso Dias, FCT/UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

O presente trabalho não segue a grafia do novo acordo ortográfico.

AGRADECIMENTOS

A concretização desta etapa só foi possível por todo o apoio dos meus queridos pais, que sempre mostraram preocupação e compreensão em todas as situações boas e menos boas.

Quero deixar expressa a minha gratidão ao Arquivo Municipal de Lisboa (Intermédio/Histórico), em primeiro lugar à Adriana Ferreira, por todo o apoio incondicional, incentivo a cada vez que se iniciava o caos dentro da minha cabeça, e por me conduzir neste caminho que sempre quis alcançar e que consegui concretizar. À Helena Nunes, um especial agradecimento por todo o empenho prestado, preocupação e motivação; e à restante equipa do gabinete de restauro desta instituição, um muito obrigada pela demonstração de interesse pelo meu percurso, pelo apoio e afecto. Quero ainda agradecer à Sofia Macedo e aos restantes funcionários do AML que sempre estiveram disponíveis para colaborar com o que fosse preciso. Recordo que o presente estudo só foi possível pela oportunidade concedida e pelo impulso desta instituição.

Agradeço também às professoras Márcia Vilarigues, Filomena Macedo e Maria João Melo pelo apoio atribuído na investigação; assim como às colegas do Departamento de Conservação e Restauro que me assistiram em etapas importantes e, à Ana Maria pela simpatia, cortesia e apoio prestado.

Um especial agradecimento ao Isac Couto pela paciência, apoio total e estímulo nesta fase importante da minha vida; ao meu primo, Paulo Dias pela ajuda disponibilizada, apoio e amizade.

Por fim, e não menos importante, quero agradecer aos meus amigos que estão perto e aos que estão longe, que me apoiaram e me estimularam sempre, com palavras positivas e animadoras.

Para finalizar, quero deixar explícito que toda a força de vontade, empenho e persistência que adquiri, contribuíram para o meu crescimento enquanto futura profissional, que só foi possível através da criação de obstáculos e contratempos colocados durante todo o percurso.

Foi uma honra ter realizado o estudo e intervenção em manuscritos de extrema importância para a história da monarquia portuguesa, aprofundado desta forma, o meu entusiasmo pela área desde a investigação até à prática da intervenção.

É necessário ter o caos cá dentro para gerar uma estrela.

Friedrich Nietzsche

RESUMO

O presente trabalho tem como principal propósito selecionar novas metodologias de intervenção a aplicar na obra “Livro de Consultas e Decretos da Rainha D. Maria I” pertencente à Chancelaria Régia do Arquivo Municipal de Lisboa. Para tal, desenvolveu-se a contextualização histórica do livro e do Fundo e realizou-se o levantamento das problemáticas como as tintas ferrogálicas, manchas causadas por macro e microorganismos no papel, e reforços com papéis transparentes resultantes de restauros antigos nos manuscritos do livro. Realizou-se ainda a caracterização material dos substratos presentes no livro recorrendo a diferentes métodos de exame e análise.

A escolha dos métodos para a remoção dos reforços teve como principal preocupação a substituição de métodos aquosos tradicionais, que não são controláveis, por novas metodologias de intervenção mais controladas. Estes métodos consistem na aplicação de humidade controlada através de técnicas como: humidificador ultrasónico com temperatura, Gore-tex, géis rígidos, cataplasma enzimático, e um ensaio experimental com dióxido de carbono supercrítico (CO₂).

Os resultados mais relevantes incidem na identificação do tipo de adesivo utilizado nos restauros antigos, e na operabilidade dos géis rígidos e cataplasma que se revelaram favoráveis no tratamento deste tipo de manuscritos.

Tendo-se seleccionado os métodos com melhor operabilidade, realizaram-se intervenções de restauro em apenas alguns fólios, a partir do método mais adequado para cada tipo de substrato, tendo em conta o estado de conservação. Por fim desenvolveram-se propostas de intervenção para os restantes manuscritos e encadernação, assim como a execução de um acondicionamento adequado, proposta de conservação preventiva e uma ficha de restrição de acesso à obra.

Palavras-chave: adesivos, conservação, dióxido de carbono, enzimas, métodos aquosos, reforços, restauro, tintas ferrogálicas.

Publicações:

DIAS, Tânia; FERREIRA, Adriana. «Métodos de remoção de reforços e adesivos em manuscritos do Livro de D. Maria I». in *III Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro*, Évora, 2015.

FERREIRA, Adriana; CASANOVA, Conceição; NUNES, Helena; DIAS, Tânia. Application of Rigid Gels and Albertina Compress for the removal of adhesives and consolidations present in XVIII portuguese manuscripts». In *16th International Seminar on the care and Conservation Of Manuscripts*, Copenhagen, 2016.

ABSTRACT

The present work has the main purpose of approaching new intervention methodologies in *Livro de Consultas e Decretos da Rainha D. Maria I* integrated in the Royal Chancellery of *Arquivo Municipal de Lisboa*. There for, it was developed the historical context of the book and of the fund as well the assessment report focused in the deterioration of iron gall inks and stains provoked by biological hazards and reinforcements with transparent papers on manuscripts used in previous interventions which are currently deteriorated. This work also presents the methods of examination and analyses of the substrates in the book.

The choice of methods for the removal of reinforcements had as main concern the substitution of traditional processes by methodologies more efficiently controlled. These methods consist in the application of controlled humidity using techniques such as ultrasonic humidifier with temperature, Gore-tex, rigid gels, enzyme poultice, and supercritical carbon dioxide (CO₂).

The most relevant results focus the identification the type of adhesive used in previous restorations, and operability of the rigid gels and enzyme poultice, which proved to be favorable in the treatment of such manuscripts.

Having selected the methods with greater operability, restoration work took place in some folios using the most appropriate method for each type of support, taking into account their deterioration. The work was finalized with the intervention of individual reinforced papers and bookbinding as well the execution of an adequate storage box; preventive conservation proposal and use and handling guidelines were included.

Keywords: adhesives, conservation, dioxide carbon, enzymes, aqueous methods, reinforcements, restoration, iron gall inks.

Publications:

DIAS, Tânia; FERREIRA, Adriana. «Métodos de remoção de reforços e adesivos em manuscritos do Livro de D. Maria I». in *III Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro*, Évora, 2015.

FERREIRA, Adriana; CASANOVA, Conceição; NUNES, Helena; DIAS, Tânia. Application of Rigid Gels and Albertina Compress for the removal of adhesives and consolidations present in XVIII portuguese manuscripts». In *16th International Seminar on the care and Conservation Of Manuscripts*, Copenhagen, 2016.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

RESUMO	V
ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE MATÉRIAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contexto histórico.....	2
1.2 Descrição do livro	3
2. CARACTERIZAÇÃO MATERIAL	7
2.1 Testes microquímicos.....	7
2.2 Colorimetria.....	8
2.3 Fotografia à Luz Ultravioleta.....	8
2.4 Micro Fluorescência de Raios X de Energias Dispersivas.....	9
2.5 Micro Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Raman.....	10
3. ESTADO DE CONSERVAÇÃO	13
3.1 Deterioração da celulose	13
3.2 Presença de microorganismos	14
3.3 Deterioração das tintas de escrita	14
3.4 Intervenções inadequadas: descrição dos adesivos e reforços.....	16
4. METODOLOGIAS PARA A REMOÇÃO DE REFORÇOS.....	17
4.1 Métodos de remoção por humidificação.....	17
4.1.1 Aplicação de humidade com Gore-Tex®	17
4.1.2 Aplicação de humidade com Humidificador Ultrasónico e vapor quente.....	18
4.1.3 Aplicação de humidade através de géis rígidos Agar Agar e Gellan Gum	19
4.2 Métodos de remoção por introdução de enzimas	22
4.2.1 Cataplasma enzimático	22
4.3 Métodos de remoção por aplicação de CO ₂ supercrítico com co-solventes.....	24
5. RESULTADOS	25
5.1 Tabela de operabilidade, vantagens e desvantagens.....	45
5.2 Teste microquímico <i>Lugol</i>	25

6.	CONCLUSÃO	27
7.	BIBLIOGRAFIA.....	29
8.	ANEXOS.....	31
	Anexo I	31
	Anexo II	35
	Anexo III	36
	Anexo IV	41
	Anexo V	42
	Anexo VI.....	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Encadernação do livro e corpo após desmembramento onde são visíveis os nervos.....	3
Fig. 1.2 Pormenor da aplicação de adesivo no papel.....	4
Fig. 1.3 Desmembramento do livro	4
Fig. 2.1 Fibras de linho e algodão.....	7
Fig. 2.2 Fibra de cânhamo	7
Fig. 2.3 Fotografia com luz incidente do fólio 204	8
Fig. 2.4 Fotografia com luz UV do adesivo do fólio 204	8
Fig. 2.5 Fotografia com luz incidente do fólio 265 da zona de consolidação	9
Fig. 2.6 Fotografia com luz UV do fólio 265 do adesivo aplicado fora da zona de consolidação	9
Fig. 2.7 Espectro μ -EDXRF do fólio 290, sem a presença de arsénio no papel e na tinta	9
Fig. 2.8 Espectro μ -EDXRF do fólio 130, com a presença de arsénio no papel e na tinta	10
Fig. 2.9 Espectros μ -FTIR da base de dados (DCR-FCT).....	11
Fig. 2.10 Espectros μ -FTIR das μ -amostras dos três fólhos	12
Fig. 3.1 Linha de maré representada com linha a negro nos fólhos 22/23.....	14
Fig. 3.2 Microorganismos observados à Lupa Estereoscópica do fólio 23	14
Fig. 3.3 (1) fólio 454, tinta em bom estado; (2) fólio 475, tinta em estado razoável com trespasse; (3) fólio 424, tinta em mau estado; (4) fólio 313, tinta aparentemente em estado razoável com reforço de papel vegetal	15
Fig. 3.4 Níveis de deterioração da tinta ferrogálica no papel	15
Fig. 3.5 Adesivo na zona de festo, bifólio 56/57	16
Fig. 3.6 Pontos de adesivo no fólio 204.....	16
Fig. 3.7 Zona de adesivo no fólio 6.....	16
Fig. 3.8 Zona de adesivo no fólio 56.....	16
Fig. 4.1 Aplicação do Gore-Tex® no fólio 204.....	18
Fig. 4.2 Esquema da aplicação do Gore-Tex®.....	18
Fig. 4.3 Execução da aplicação de vapor quente no reforço do fólio 204.....	19
Fig. 4.4 Esquema da aplicação do HU com o Preservation Pencil®	19
Fig. 4.5 Esquema da aplicação das placas de gel rígido	20
Fig. 4.6 Três etapas da aplicação da placa de Agar Agar a 3% no fólio 314.....	20
Fig. 4.7 Placa de Agar Agar antes de ser utilizada.....	21
Fig. 4.8 Placa de Agar Agar depois de ser utilizada.....	21

Fig. 4.9 Três etapas de remoção do reforço com placa de Gellan a 1% no fólio 71	21
Fig. 4.10 Esquema de aplicação do cataplasma enzimático	23
Fig. 4.11 Três etapas de aplicação do cataplasma no fólio 55.....	23
Fig. 5.1 Fibras do fólio 204 antes e depois – Agar Agar.....	26
Fig. 5.2 Fibras do fólio 71 antes e depois - Gellan	26
Fig. 5.3 Fibras do fólio 55 antes e depois - Cataplasma	26
Fig. I 1.1.1 Marca de tabelião do documento nº 96	31
Fig. I 1.3.1 Bifólio 51/52 com reforço aplicado após a costura final do corpo do livro.	31
Fig. I 1.4.1 (A) Marca de água DCB	32
Fig. I 1.4.2 (B) Marca de água HWC Zoonem	32
Fig. I 1.4.3 (C) Marca de água SKW	32
Fig. I 1.4.4 (A) Contra marca D Cornilius Blauw.....	32
Fig. I 1.4.5 (B) Contra marca H C Wend & Zoonen.....	32
Fig. I 1.4.6 (C) Contra marca Seville , van Ketel , & Wassenbergh.....	32
Fig. I 1.5.1 Legenda de cores: caderno com costura de arquivo; caderno com costura final; linha de costura; fólhos desorganizados.....	34
Fig. I 1.6.1 Costura à portuguesa	34
Fig. I 1.6.2 Costura de arquivo.....	34
Fig. I 1.6.3 Costura com ponto de luva	34
Fig. II 1.1.1 Poros característicos da pele de ovino	35
Fig. II 1.1.2 Poros da pele da encadernação	35
Fig. II 1.1.3 Poros característicos da pele de caprino.....	35
Fig. II 1.1.4 Poros da pele da encadernação afectada pela acção biológica	35
Fig. III 1.1.1 Fotografia do antes e depois da aplicação da placa de Agar Agar, fólio 204.	36
Fig. III 1.1.2 Fotografia do antes e depois da aplicação da placa de Gellan, fólio 61.	36
Fig. III 1.1.3 Fotografia do antes e depois da aplicação do cataplasma, fólio 55.....	37
Fig. III 1.2.1 Espectro μ -EDXRF do fólio 6.....	37
Fig. III 1.2.2 Espectro μ -EDXRF do fólio 51	37
Fig. III 1.2.3 Espectro μ -EDXRF do fólio 56.....	38
Fig. III 1.2.4 Espectro μ -EDXRF do fólio 63.....	38
Fig. III 1.2.5 Espectro μ -EDXRF do fólio 293.....	38
Fig. III 1.2.6 Espectro μ -EDXRF do fólio 282.....	38

Fig. III 1.2.7 Espectro μ -EDXRF do fólio 388.....	38
Fig. III 1.2.8 Espectro μ -EDXRF do fólio 262.....	38
Fig. III 1.2.9 Espectro μ -EDXRF do fólio 427.....	39
Fig. III 1.2.10 Espectro μ -EDXRF do fólio 452.....	39
Fig. III 1.2.11 Espectro μ -EDXRF do fólio 494.....	39
Fig. III 1.2.12 Espectro μ -EDXRF do fólio 496.....	39
Fig. III 1.2.13 Espectro XRF representativo de uma tinta ferrogálica histórica	39
Fig. III 1.3.1 Espectro μ -FTIR de um carbonato de cálcio	40
Fig. III 1.3.2 Espectro μ -FTIR de um óleo de linhaça	40
Fig. IV 1.1.1 Representação de 10 problemáticas do livro.	41
Fig. IV 1.2.1 Partículas negras.....	41
Fig. V 1.1.1 Aplicação de placa de Agar Agar a 3% no fólio 71	444
Fig. V 1.1.2 Aplicação de placa de Gellan a 1% no fólio 55	444
Fig. VI 1.1 Fibras do fólio 204 antes da utilização do Agar Agar	45
Fig. VI 1.2 Fibras do fólio 204 depois da utilização do Agar Agar	45
Fig. VI 1.3 Fibras do fólio 71 antes da utilização do Gellan.....	45
Fig. VI 1.4 Fibras do fólio 71 depois da utilização do Gellan.....	45
Fig. VI 1.5 Fibras do fólio 57 antes da utilização do Cataplasma.....	45
Fig. VI 1.6 Fibras do fólio 57 depois da utilização do Cataplasma	45
Fig. VI 1.7 Exemplo de área de escrita com reforço, fólio 71	45
Fig. VI 1.8 Exemplo de área de escrita sem reforço, fólio 71	45
Fig. VI 1.2.1 Fólio 314 antes do tratamento.....	46
Fig. VI 1.2.2 Fólio 314 depois do tratamento	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Atribuição de bandas	12
Tabela 5.1 Operabilidade dos seis métodos.....	25
Tabela V 1.2.1 Valores de colorimetria	42
Tabela V 1.3.1 Aplicação de CO ₂ supercrítico	43
Tabela V 1.4.1 Medições de pH.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AML Arquivo Municipal de Lisboa

DCR-FCT Departamento de Conservação e Restauo - Faculdade de Ciências e Tecnologia

EM Estéreo Microscópio M80

fl Fólio

HU Humidificador Ultrasónico

HR Humidade relativa

ICPAL Laboratory for the Conservation of Library Materials (Roma)

LE Lupa Estereoscópica Olympus SZX12

MO Microscópio Óptico

Mpa Milipascal: unidade de pressão

Pa Pascal: unidade de pressão

T Temperatura

UV Ultravioleta

SEM Microscopia Electrónica de Varrimento

μ-EDFRX Micro Fluorescência de Raios X de Energias Dispersivas

μ-FTIR Micro Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

1. INTRODUÇÃO

A presente dissertação de mestrado apresenta as diferentes metodologias de remoção de adesivos e reforços, a partir de técnicas tradicionais e recentes que consistem na aplicação total e pontual de humidade em manuscritos da obra “Livro de Consultas e Decretos da rainha D. Maria I”.

As intervenções antigas realizadas no livro em estudo contribuíram para o aumento da deterioração dos documentos, como a perda de leitura, devido aos reforços aplicados que se encontram actualmente amarelecidos, existe ainda o desenvolvimento de microorganismos no suporte original. Os restauros antigos realizados com o intuito de preservar a integridade física dos fólhos¹ e bifólhos², provavelmente realizados no século XX, foram-se deteriorando devido às condições a que o espólio esteve exposto, tornando-se importante recupera-lo, para não se perder documentação com valor relevante.

Com vista a recuperar a integridade física e química da peça, iniciou-se o estudo e a caracterização dos substratos recorrendo a técnicas analíticas como a fotografia à luz visível e à luz ultravioleta, testes microquímicos de despiste inicial dos materiais de fabrico dos suportes, medição de cor dos suportes por colorimetria, medição de pH, Micro Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR) para identificar o tipo de adesivo e, Micro Fluorescência de Raios X por Energias Dispersivas (μ -EDXRF) para identificar os elementos presentes, quer nas tintas de escrita quer no suporte em papel. Visto que, as técnicas actuais de intervenção para estes manuscritos colocam a sua integridade física e química em risco, após a identificação material, procedeu-se à selecção de seis metodologias de intervenção visando a compreensão de qual ou quais as mais adequadas para cada tipo de suporte presente na peça. Para isso introduziram-se novas metodologias de intervenção neste tipo de peça, testando-as de forma a otimizar cada método e perceber a sua operabilidade, tendo em conta que os métodos tradicionais não são os mais adequados.

Estas metodologias consistem na aplicação controlada de humidade localmente ou na totalidade dos documentos para remover os reforços e os adesivos presentes. As metodologias seleccionadas foram: Humidificador Ultrasónico, Gore-tex, géis rígidos Agar Agar e Gellan Gum, Cataplasma enzimático (Albertina Compress) e um ensaio experimental com Dióxido de carbono supercrítico (CO_2). A aplicação destes métodos revelou-se importante para perceber a eficácia e a interacção entre os suportes de papel e os materiais de remoção, tendo em conta as suas problemáticas de deterioração e as limitações de cada método. As intervenções realizadas definem qual ou quais as melhores técnicas de remoção, criando novas abordagens de remoção de reforços e adesivos antigos. Realizaram-se igualmente propostas de intervenção para os restantes manuscritos reforçados e não reforçados e respectiva encadernação, assim como uma proposta de conservação preventiva visando o acondicionamento adequado da obra, uma ficha de restrição de acesso à obra, e os parâmetros de humidade relativa e temperatura adequados (cf. Anexo VI 1.2, 1.3).

Interessa ainda, dar a conhecer o espólio de Chancelaria Régia patente no Arquivo Municipal de Lisboa (AML), enquanto objecto deste estudo, mostrando que a recuperação deste espólio é fundamental.

¹ Fólhos: uma folha de manuscrito.

² Bifólhos: conjunto de dois fólhos derivados da dobragem de uma folha.

1.1 Contexto histórico

A obra “Livro de Consultas e Decretos da Rainha D. Maria I” retrata um período da história de Portugal, dos reinados do século XVIII, constituído por compilações de consultas e decretos emitidos no reinado de D. José I e maioritariamente durante a legislação da sua filha, rainha D. Maria I, que subiu ao trono em 1777 e permaneceu até 1792, ano que lhe sucedeu o filho D. João VI (Caetano Beirão, 1934). Tendo-se tornado rainha aos quarenta e três anos, Maria Francisca Isabel Josefa Antónia Gertrudes Rita Joana de Bragança, teve de se adaptar ao regimento da monarquia, esforçando-se para lidar com o governo, através da implementação de novas regras e leis que mereceram a admiração nacional e internacional (Roberts, 2009).

O livro sob estudo pertencente ao Fundo de Chancelaria Régia inserido no Núcleo Histórico do AML perfaz um total de quinhentos livros. Entre estes, contam-se quarenta e dois livros referentes a consultas e decretos da rainha D. Maria I e, quarenta e seis livros com referência ao seu reinado legislativo. Os livros apresentam, sistematicamente, as mesmas problemáticas de conservação, resultantes quer das sucessivas mudanças de local ocorridas entre 1756 e 2004, quer das várias intervenções a que foram sujeitos ao longo dos tempos. Em 1756, o espólio foi acomodado numa construção de madeira no Campo de Santana, em conjunto com todo o espólio arquivístico da Câmara. No ano seguinte foi transferido para o Palácio dos Condes de Almada, permanecendo nesse local até 1764. Nove anos depois, incluindo o núcleo Histórico, são transferidas as repartições documentais para os Paços do Conselho na Praça do Município, até ao incêndio de 1863, que danificou totalmente o interior do edifício, excepto a sala ocupada pelo Arquivo. Embora o espaço tenha ficado em ruínas, a documentação permaneceu nessa sala durante um ano, até que foi transferida para o edifício das Sete Casas na antiga Ribeira Velha. Em 1875, concluídas as obras de reconstrução dos Paços do Conselho, o Arquivo regressa novamente a este edifício (Caessa, et. al., 1999). Com o alojamento dos Serviços Culturais Municipais no Palácio Galveias em 1931, o Núcleo Histórico é também acomodado neste edifício, mantendo-se apenas a documentação administrativa nos Paços do Concelho, onde mais tarde se viriam a reunir ambos os núcleos. Em 1996, o edifício volta a ser alvo de um incêndio que afectou parte do espólio e obrigou a transferência de toda a documentação para as Torres do Alto da Eira. Este espaço é utilizado até 2002, até que o espólio do Arquivo Municipal é alojado num edifício habitacional no Bairro da Liberdade, Campolide, em 2004 (Caessa, et. al., 1999).

Os vários incêndios e as condições ambientais inadequadas a que o espólio de valor histórico e cultural significativo esteve sujeito, contribuíram largamente para o actual estado de conservação. Tais acontecimentos justificam a humidade no corpo do livro e a consequente presença de manchas provocadas pela acção de microrganismos nos suportes em papel e pele. Acrescenta-se ainda o facto de os livros terem sido sujeitos a restauros antigos: fólios e bifólios que foram reforçados pontualmente ou na sua totalidade, em data desconhecida, de forma a minimizar os danos causados pelas catástrofes a que estiveram sujeitos. Embora estas intervenções tenham, na altura, sido executadas com o objectivo de manter a estabilidade física e leitura das peças, revelam-se hoje como causas de deterioração dos fólios e das tintas de escrita.

1.2 Descrição do livro

O livro é composto por cerca de sessenta e seis documentos, organizados por ordem cronológica entre as datas 1765 e 1786. Os documentos têm um carácter legislativo ou informativo e representam uma colectânea de pedidos, avisos, respostas a pedidos de consultas e decretos de leis. Por norma, são validados através duma ou mais assinaturas no final de cada documento e por várias rúbricas no canto superior direito do mesmo. Alguns dos documentos apresentam assinaturas importantes de ministros nomeados por D. Maria I, de ministros mantidos nos seus cargos oficiais desde o reinado de seu pai D. José I (Caetano Beirão, 1934) e de escrivães. Nestes casos, as assinaturas são reforçadas com marcas de tabelião³ – exemplo do documento 96 (cf. Anexo I 1.1). Encontram-se ainda catorze assinaturas da Rainha dando o seu parecer aos pedidos ou consultas a ela dirigidos, como é o caso das cartas de nomeações para cargos no Senado da Câmara (cf. Anexo I 1.2).

Em termos estruturais, o livro é constituído por um corpo⁴ em papel, escrito com tintas ferrogálicas e, uma encadernação em pele. O conjunto apresenta largura de 233 mm, altura 362 mm e a espessura da lombada varia entre 85 mm e os 90 mm.



Fig. 1.1 Encadernação do livro (esquerda) e corpo após desmembramento onde são visíveis os nervos (direita)

Esta diferença na espessura da lombada deve-se ao manuseio e acondicionamento inadequados provocando a sua deformação. O corpo do livro é constituído por um total de quinhentas e vinte e sete páginas, das quais duzentos e quarenta e dois são bifólios e quarenta e três são fólios. Observam-se várias marcas, anotações e carimbos em várias folhas que identificam o AML como entidade proprietária. As folhas apresentam dimensões variadas que podem ser agrupadas em três

³ Tabelião: oficial público que faz e conserva escrituras e outros documentos autênticos.

⁴ Corpo do livro: conjunto formado pelas folhas ou cadernos cosidos de um livro.

formatos (largura x altura): 170 x 220 mm; 210 x 300 mm; 220 x 345 mm. A espessura das folhas é igualmente díspar, tendo como uma medida média 0,10mm.

Os fólhos/bifólhos estão organizados em vinte e nove cadernos, com estrutura irregular, variando o número de páginas entre três e quarenta e três (cf. Anexo I 1.5). O suporte é em papel avergoado⁵ uma vez que se observam à luz transmitida vergaturas e pontusais característicos deste tipo de papel (Turner, 1993). Os papéis apresentam na sua grande maioria a cor bege, sendo que alguns exibem uma tonalidade mais acastanhada que poderá estar relacionada com a oxidação provocada pela migração das tintas de escrita para as zonas adjacentes. Existem ainda em menor número alguns papéis de cor branca ou tonalidade azul que se encontram em melhor estado de conservação. Os suportes variam igualmente em termos de textura e na sua resistência mecânica.

Foram observadas sob luz transmitida diversas marcas de água⁶ que se inserem nas categorias de figuras, animais, flores e formas geométricas (Rodés, 1995). Entre estas, foram identificadas quatro marcas como sendo de quatro fábricas holandesas (Heawood, 1950). As marcas correspondem à representação de uma forma geométrica adornada com motivos florais, identificada na literatura como “garden of holland” (Churchill, 1935). O desenho da marca é morfológicamente semelhante, variando apenas as iniciais das fábricas no seu interior, descritas por extenso na contramarca (cf. Anexo I 1.4). Tendo em conta o tipo de papel, a presença de marcas de água e contra marcas e a época de execução, presume-se que a pasta de papel seja de trapo e o método de fabrico manual.

Verifica-se ainda a utilização de papel transparente como reforço em quarenta e uma folhas. Os suportes foram aplicados como reforços de zonas de suporte mais frágeis, prática comum em restauros antigos de livros da Chancelaria Régia (Casanova, 2001), nomeadamente: áreas fragilizadas pela acção de microorganismos e áreas com tinta de escrita em avançado estado de corrosão e em perigo de perda. Os reforços são totais ou parciais consoante a extensão da área fragilizada. Os papéis de reforço em papel vegetal foram, aparentemente, colados no suporte original por meio de uma cola e, a adesão dos reforços aos documentos varia de folha para folha. Nos casos em que se verifica uma maior adesão é possível visualizar as marcas da passagem do pincel utilizado para aplicar a cola entre os suportes (Fig. 1.2).



Fig. 1.2 Pormenor da aplicação de adesivo no papel



Fig. 1.3 Desmembramento do livro

⁵ Avergoado: papel manufacturado em fôrma composta por uma rede constituída por uma teia e uma trama que, ficam impressas no papel durante a produção. À luz transmitida, as linhas da teia e trama são designadas por pontusais (linhas verticais e mais afastadas) e vergaturas (linhas horizontais e próximas entre si).

⁶ Marca de água: marca feita por um conjunto de letras ou figuras dos moldes utilizados na manufactura da folha de papel, mais visível à contra luz.

Os materiais utilizados são de fraca qualidade e a forma como foram aplicados colocam em perigo a integridade da documentação provocando o aparecimento de tensões e manchas no suporte e, em alguns casos, dificultam e inviabilizam a leitura dos mesmos. Segundo esta constatação, foi necessário desmembrar o livro com o objectivo de verificar se os reforços foram aplicados com os documentos já unidos por meio de uma costura ou não, e para se proceder ao restauro dos manuscritos. No caso do bifólio 51/52, o reforço total aplicado pela frente não abrange a zona de costura, corroborando a ideia de que alguns reforços foram aplicados com os documentos já organizados estruturalmente na forma de livro (cf. Anexo I 1.3). Por outro lado, existem alguns bifólios cujos reforços foram feitos na totalidade do suporte, o que pressupõe que o processo tenha sido realizado com os bifólios abertos, antes do livro ser costurado.

Relativamente às tintas de escrita, tendo em conta a época de execução do livro é possível que sejam tintas ferrogálicas. As tonalidades negra, castanha, laranja e cinzenta, observadas nos documentos, poderão estar relacionadas com a composição e a forma de produção das tintas, e pela forma como as mesmas oxidam ao longo do tempo, conforme se irá discutir no subcapítulo 3.3.

Nas zonas de texto e de assinaturas, observam-se partículas de cor negra sobre a matéria de registo e que se supõe que tenham sido aplicadas no processo de secagem das tintas ferrogálicas.

Após o desmembramento do livro (Fig. 1.3), verificou-se a existência de dois tipos de costuras⁷: costuras individuais e costura principal. O primeiro tipo de costura foi realizado de forma a constituir cadernos de bifólios e fólios soltos; dois cadernos foram formados com costura ponto de luva, e dez cadernos com costura de arquivo; os restantes cadernos são compostos por bifólios, não necessitando de costura individual (cf. Anexo I 1.6).

A totalidade dos cadernos foi unida através de uma costura principal à portuguesa sob cinco nervos⁸ salientes. Esta costura passa sistematicamente no interior de todos cadernos e é fixa aos cinco nervos em cada passagem. Os nervos em corda, provavelmente em cânhamo ou juta, estão colocados à mesma distância entre si.

Variando apenas na espessura, os fios utilizados nos dois tipos de costura apresentam características semelhantes ao linho ou cânhamo. O fio utilizado na costura à portuguesa é aparentemente mais fino que a linha das costuras individuais.

Para além dos cinco nervos salientes, observaram-se mais três nervos em corda que se encontram junto aos nervos central, externo ao corte da cabeça e externo ao corte do pé respectivamente. A costura à portuguesa existente não envolve estes três nervos embutidos no corpo do livro, sendo possível que a existência destes resulte da necessidade de fixar as pastas ao corpo do livro, pela técnica de empaste⁹. Apesar de não ser visível mais do que uma costura, não significa que não tenha sido executada uma outra costura sobre os três nervos, já que encontraram várias linhas no interior do mesmo caderno.

A encadernação é em pele inteira, de cor castanha, e as pastas em cartão com espessura de 4 mm. Por observação da pele no Estéreo Microscópio Leica M80, com uma ampliação de 40x

⁷ Costura: operação realizada no dorso dos cadernos com linha para os unir uns aos outros.

⁸ Nervos: cordas transversais à lombada, em volta das quais passa o fio de costura, unindo o corpo do livro com as pastas da encadernação.

⁹ Empaste: consiste na articulação do corpo do livro com as pastas por intermédio de cordas que entram nas pastas do livro.

verificou-se um conjunto de poros ou folículos pilosos vazios com dois tamanhos diferentes (cf. Anexo II 1.1), e uma disposição aleatória. Segundo a literatura, a pele de caprino apresenta poros ou folículos pilosos vazios de dois tamanhos distintos, em que o poro de pequenas dimensões está fisicamente posicionado junto ao poro de grandes dimensões. A pele de ovino apresenta poros de um único tamanho e com uma distribuição incerta (Kite, et al., 2006). Na pele da encadernação verifica-se que os poros são morfologicamente semelhantes aos folículos da pele de caprino e a distribuição semelhante à da pele de ovino, podendo propor-se que a pele utilizada seja uma junção de espécies entre o caprino e o ovino (pele híbrida).

Pressupõe-se que o livro, na forma de compilação de documentos, foi encadernado pelo menos duas vezes, pelos seguintes motivos:

- existência de cinco nervos salientes e a introdução posterior de três nervos interiores para fixar as pastas ao corpo do livro;
- presença de bifólios com reforços executados na totalidade do suporte, o que pressupõe que o processo tenha sido realizado com os bifólios não integrados na costura.

Tendo em conta que os documentos datam do século XVIII, e que a primeira encadernação seja do mesmo período, é possível que, a segunda encadernação tenha sido realizada já no século XX, provavelmente na mesma altura em que se realizaram as intervenções onde se aplicaram os reforços nos suportes. O processo de desmembramento do livro veio possibilitar a compreensão e a rectificação das intervenções antigas, permitindo estudar a sua distribuição estrutural, com o intuito de se proceder à limpeza e a tratamentos adequados.

2. CARACTERIZAÇÃO MATERIAL

Seleccionados os fólhos por observação da diferenciação de aspecto, e pelas suas marcas estruturais características do período de execução, realizou-se uma análise metódica dos materiais presentes, com o intuito de encontrar resultados distintos, interligando-os científica e historicamente.

Após o registo fotográfico do livro durante todos os procedimentos, realizaram-se análises de caracterização material ao nível das fibras do papel e das tintas de escrita, desde a composição elementar até à composição molecular. Para essa caracterização recorreu-se a métodos de exame e análise não destrutivos como o μ -FTIR, com micro amostragens, e μ -EDXRF *in situ*, assim como à realização de testes microquímicos e medições de cor do suporte. Procedeu-se ainda a observações ao Microscópio Óptico, à Lupa Estereoscópica Olympus SZX12, e ao Estéreo Microscópio Leica M80.

2.1 Testes microquímicos

Na identificação preliminar do tipo de pastas de papel e dos tratamentos utilizados para produzir essas pastas, seleccionaram-se cinco testes microquímicos indicativos do modo de fabrico: *Herzberg*, *Lofton Merrit*, *Lugol*, *Fluoroglucinol* e *Alumén*. Para isso, foi necessário recolher amostras das fibras dos papéis, adicionar uma gota de cada reagente, e proceder à observação ao EM. De acordo com a matéria existente nas fibras, o reagente irá adquirir ou não uma determinada tonalidade.

O corante *Herzberg* é indicativo do tipo de polpa de papel/pasta, que face às colorações obtidas indica a presença de determinado material. Os tons rosas, purpuras e cinzentos-claros, sugerem que as pastas poderão ser de trapo com misturas de fibras de linho, algodão (Fig. 2.1), e de cânhamo pela presença da coloração amarela (Fig. 2.2). As fibras da guarda obtiveram as cores cinza escuro e acastanhado, designando uma pasta química branqueada conífera. Nos reforços, o corante gerou uma coloração violeta escuro, associado a pastas de trapo contendo apenas fibras de algodão. Contudo, o corante *Lofton Merrit* sendo um indicativo do tipo de fabrico, ou seja, reagindo com os produtos utilizados para a produção das pastas, deu a mesma coloração nas fibras dos reforços, característica de uma pasta semiquímica.

Com este último, nenhuma fibra dos fólhos colorou, apenas absorveram a cor do corante que é azul, estando em concordância com os resultados do primeiro teste com o corante *Herzberg*.



Fig. 2.1 Fibras de linho e algodão



Fig. 2.2 Fibra de cânhamo

Para identificar a presença de amido na encolagem dos papéis, ou no adesivo utilizado entre os fólhos e os reforços, utilizou-se a solução de *Lugol* que não reagiu com nenhuma das fibras do papel, mas na guarda e nos reforços apresentaram uma coloração azul escura indicativa da presença de amido. Procedeu-se ainda ao teste do *Fluoroglucinol*, para detectar a presença da lenhina na manufactura do papel, e o teste com o reagente do *Alumén*, para revelar a presença de sais de alumínio na constituição do papel ou do adesivo, e em ambos os testes, os resultados foram

negativos. Todos estes testes foram aplicados segundo os procedimentos recomendados pelo *Paper Conservation Catalogue* (Driess, et al., 1990).

2.2 Colorimetria

A fim de aferir a variação de cor do suporte antes e depois da intervenção é importante realizar uma medição da cor do papel, recorrendo ao Colorímetro DataColor® com iluminante D65/10, previamente calibrado, que mede a cor segundo três parâmetros (L^* , a^* , b^*). Realizou-se uma máscara de *melinex* (com o objectivo de proteger o suporte e ter uma análise mais precisa, sempre nos mesmos locais) com treze aberturas para medir as várias zonas dos fólhos. Procedeu-se então ao estudo de dez fólhos reforçados, medindo sempre em duas ou três áreas do mesmo fólho/bifólho, com ou sem reforço, realizando três medições em cada abertura seleccionada. De seguida calculou-se o valor médio dos três parâmetros de cada fólho para avaliar a eficácia dos métodos, e por fim, calculou-se o valor médio geral das metodologias para comparar a operabilidade dos tratamentos executados, tendo em conta a influência da heterogeneidade apresentada nos suportes (cf. Anexo V 1.2).

2.3 Fotografia à Luz Ultravioleta

A fotografia à luz ultravioleta (UV) mostrou-se um método de visualização eficaz na presença de adesivos pelo contraste entre zonas que fluorescem e zonas opacas com menos fluorescência, tornando mais visível a interação de diferentes materiais, indicando a sua distribuição pelo suporte. Assim, foi possível verificar que o adesivo foi aplicado directamente no suporte, para posteriormente ser aplicado o reforço de papel vegetal. Nas figuras seguintes, verifica-se um exemplo de um pormenor do fólho 204, e a distribuição do adesivo pelo mesmo, com uma área do reforço já levantado (Fig. 2.3 e 2.4). Os fólhos foram fotografados antes e depois dos tratamentos (cf. Anexo III 1.1).

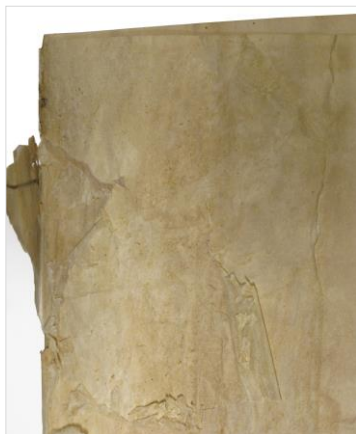


Fig. 2.3 Fotografia com luz incidente do fólho 204

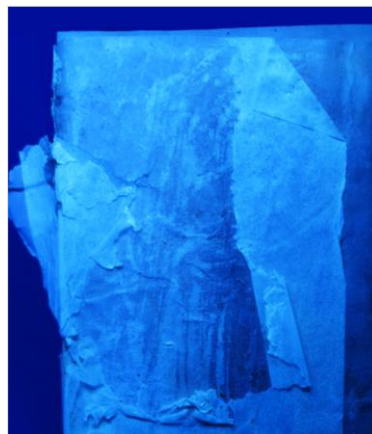


Fig. 2.4 Fotografia com luz UV do adesivo do fólho 204

Pela observação à vista desarmada observou-se zonas castanhas escuras atribuídas à aplicação do adesivo mas, apenas através da luz UV se verifica a sua distribuição pelo suporte nas áreas de aplicação do reforço, e algumas vezes fora da área consolidada. Veja-se a figura seguinte (Fig. 2.6) que mostra uma área reforçada, onde o adesivo se encontra para além da área de aplicação do reforço.

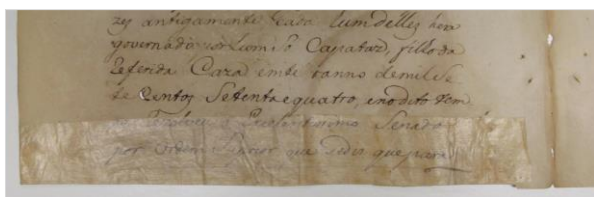


Fig. 2.5 Fotografia com luz incidente do fólio 265 da zona de consolidação

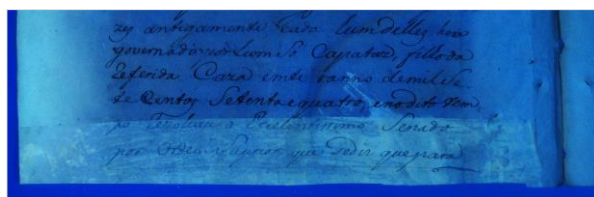


Fig. 2.6 Fotografia com luz UV do fólio 265 do adesivo aplicado fora da zona de consolidação

A utilização da fotografia UV é uma excelente técnica de apoio à visualização de informações invisíveis a olho nu, tornando-se importante quer para a realização de diagnóstico, como para documentar o processo de investigação.

2.4 Micro Fluorescência de Raios X de Energias Dispersivas

Com o recurso à técnica semiquantitativa de Micro Fluorescência de Raios X de Energias Dispersivas caracterizaram-se os elementos presentes no suporte e nas tintas de escrita, com o auxílio do espectrómetro ArtTAX Pro instalado no DCR-FCT, com os seguintes parâmetros: feixe de raios x de baixa potência com uma fonte de molibdénio, lentes policapilares com um diâmetro de cerca de 70 μm . Os fólhos foram analisados em três áreas diferentes para cada substrato, com uma leitura para cada área de três vezes, com uma voltagem de 40 keV, 600 μA de intensidade corrente e 180 segundos, com uma atmosfera de hélio. Relativamente às tintas de escrita, foi verificado que todos os espectros apresentam um pico de ferro muito intenso, indicativo de tintas à base de ferro ou ferrogálicas (Fig. 2.7), associados a outros elementos característicos da sua composição, como o enxofre, o potássio, e o cálcio. O manganês, o zinco e também o cobre, igualmente presentes na composição, encontram-se em forma de sulfatos juntamente com os sulfatos de ferro na composição da tinta (Brown, 2000). Em anexo encontram-se os restantes espectros e um espectro de referência (cf. Anexo III 1.2).

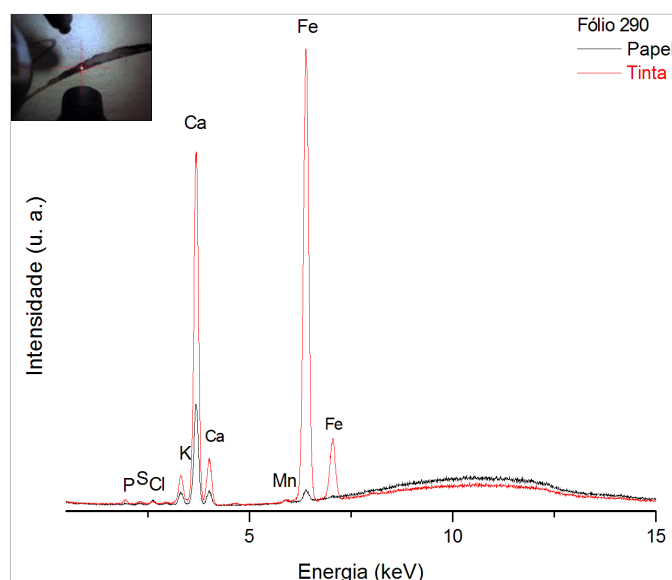


Fig. 2.7 Espectro μ -EDXRF do fólio 290, sem a presença de arsénio no papel e na tinta

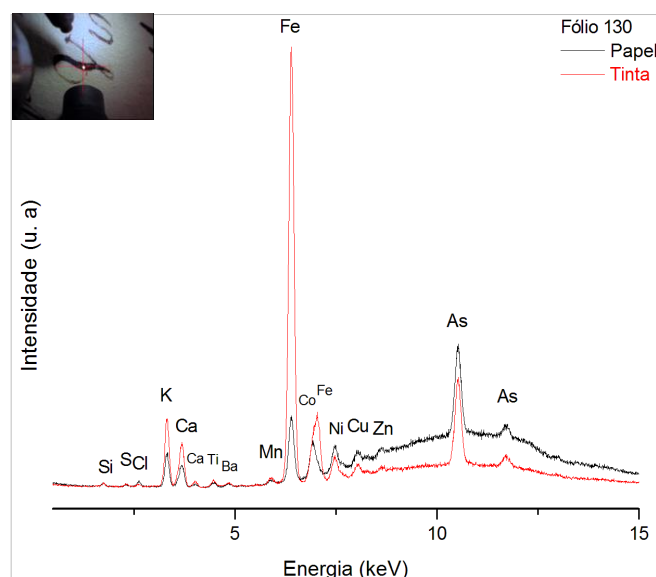


Fig. 2.8 Espectro μ -EDXRF do f3lio 130, com a presen3a de ars3nio no papel e na tinta

A presen3a de outros elementos como o cloro, o tit4nio, o n4quel, o cobalto, e o ars3nio, poder4 estar relacionada com a ac33o de factores intr4secos como a oxida33o da tinta ferrog4lica, a deteriora33o qu4mica do papel e, de factores extr4secos como a interac33o do papel com o oxig3nio, as condi33es ambientais e o transporte da obra, influenciando deste modo, a forma33o de contaminantes que contribuir4 para a deteriora33o das pe3as. Os espectros que apresentam estes 3ltimos elementos coincidem com os espectros dos pap3is de origem holandesa com uma marca de 4gua e contramarca da 4gua espec4fica e denominada como “garden of holland” (Churchill, 1935) e onde se encontraram tr3s nomes de f4bricas diferentes (cf. Anexo I 1.4). No s3culo XVIII, o papel holand3s atingiu uma qualidade muito elevada e por isso, era o mais exportado para Portugal e restante Europa (Heawood, 1950). A presen3a do ars3nio (Fig. 2.8) pode estar relacionada com o fabrico do papel, que poder4 ser atribuído 4 4gua utilizada na sua manufactura, assim como, produtos utilizados na produ33o das polpas. Esta t3cnica de μ -EDXRF complementada com um sistema de quantifica33o, foi igualmente utilizada num estudo para a an4lise de cartas pessoais da rainha D. Maria I, com marcas de 4gua id3nticas, e onde os resultados revelaram a presen3a muito elevada de ars3nio na constitui33o do papel e n4o na constitui33o da tinta ferrog4lica (Manso, 2008). Existe no entanto, um outro estudo que reporta a presen3a de ars3nio em documenta33o dos s3culos XVIII e XIX, justificando a sua presen3a pela utiliza33o de um biocida com ars3nio na sua composi33o (Cuevas et al., 2009).

2.5 Micro Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Raman

A t3cnica de Micro Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier associada ao *software* OMNIC, os espectros foram registados entre o intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , adquiridos com um espectr3metro de Infravermelho *Nicolet Nexus25*, acoplado a um microsc3pio *Continuum* com um detector MCT-A, arrefecido por azoto l4quido. Os espectros revelaram que o adesivo utilizado na lombada e nos refor3os 4 uma mistura de uma prote4ina com amido. O adesivo proteico ou grude¹⁰,

¹⁰ Grude: cola de origem animal com ades4o forte.

era muitas vezes adicionado ao amido pelos encadernadores para conferir mais elasticidade, além de permitir uma secagem mais lenta. Alguns autores referem que esta junção conferia resistência e durabilidade à cola, assim como o alúmen que diminui a susceptibilidade do aparecimento de microorganismos (Schwarz, 2000).

Realizaram-se espectros aos fólhos 57v, 204 e 358v, (Fig. 2.10) e comparou-se com espectros de referência de uma cola proteica, do amido e da celulose adquiridos da base de dados do equipamento de μ -FTIR (DCR-FCT) (Fig. 2.9). Efectuaram-se micro-amostragens das colas junto às zonas de reforço e junto à lombada.

Com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes nos adesivos, criou-se uma tabela de atribuições das bandas vibracionais correspondentes de cada grupo funcional, assim como os picos específicos de cada substrato (Tabela 2.1). No fólho 57v, a micro-amostra revelou uma mistura de óleo juntamente com a presença de carbonato de cálcio (cf. Anexo III 1.3). Nos três espectros observaram-se dois adesivos, vegetal e animal, assim como picos representativos da celulose (Fig. 2.10). A cola proteica é caracterizada pela presença de bandas de amidas I e II que se encontram na região de alongamento C=O entre os picos 1650 e 1540 cm^{-1} , assim como os picos que se encontram na região de alongamento C-O no pico 1023 cm^{-1} , O-H a 3359 cm^{-1} (Vitorino, et al., 2015; Barth, 2007). As bandas da cola de amido encontram-se representadas pelos picos 921 cm^{-1} do alongamento do grupo C-O-C e C-O, e à flexão C-O-H; os picos 755 e 764 cm^{-1} pertencem às flexões dos grupos C-C-O; os picos 1157 e 1081 cm^{-1} correspondendo aos alongamentos dos grupos C-O e C-C; os picos a $2926/2928$ e 3353 cm^{-1} definem a sua presença nos alongamentos de C-N e O-H (Holder, 2012).

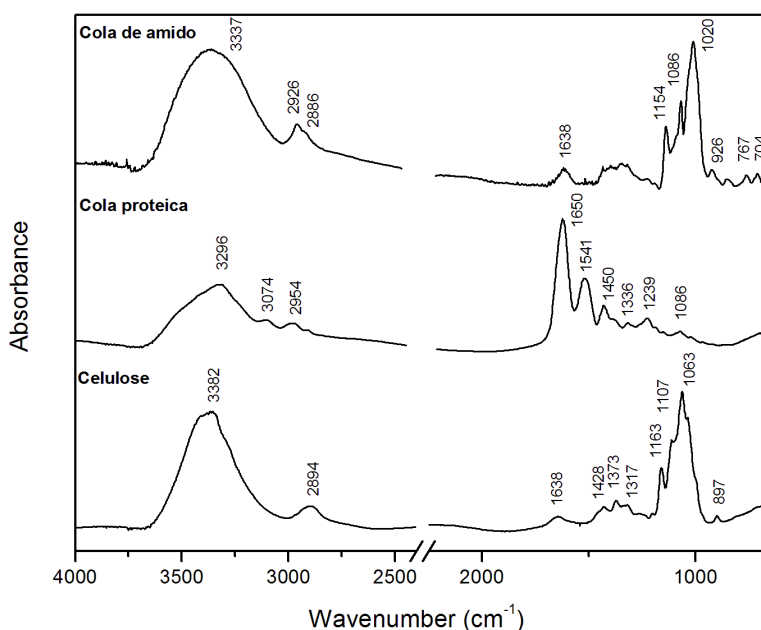


Fig. 2.9 Espectros μ -FTIR da base de dados (DCR-FCT)

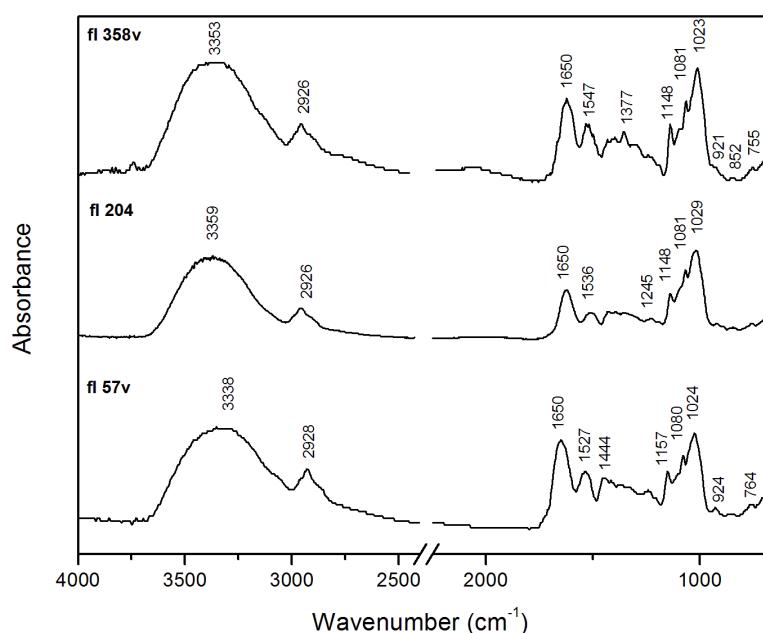


Fig. 2.10 Espectros μ -FTIR das μ -amostras dos três fólhos

Por comparação dos espectros da base de dados, pode-se observar que também existem evidências dos grupos funcionais relativos à celulose, como indica a banda entre os picos 3400 e os 3200 cm^{-1} correspondentes ao alongamento O-H. Existe ainda o pico 1377 cm^{-1} que é característico da flexão dos grupos C-C-H e C-O-H (Librando, [?]). Em geral, todos os picos encontram-se nas mesmas regiões de intensidade podendo indicar uma relação com a deterioração do papel e das colas. (Librando, [?])

Tabela 2.1 Atribuição de bandas	
Wavenumber cm^{-1}	Vibração atribuída
3359 - 3338	O-H (alongamento)
2926 - 2928	C-H (alongamento)
1650	C=O (alongamento)
1527 - 1547	C-N (alongamento), N-H (flexão)
1444	C-N (flexão)
1377	C-C-H e C-O-H (flexão)
1148-1157	C-O e C-C (alongamento), C-O-H (flexão)
1080 - 1081	C-O e C-C (alongamento), C-O-H (flexão)
1023 - 1029	C-O (alongamento)
921 - 924	C-O (alongamento), C-O-C e C-O-H (flexão)
755 - 764	C-C-O (flexão)

Dada a morosidade da micro-amostragem para o μ -FTIR, testou-se ainda a potencialidade da análise por Micro Espectroscopia Raman com o laser 633, *in situ* do fólho 205, de uma zona de lacuna do suporte, expondo o reforço aplicado no verso do fólho. Houve dificuldade em obter o espectro devido à fluorescência ocorrida, no entanto foi possível verificar a existência de dois picos a 1383 cm^{-1} e a 462 cm^{-1} típicos das bandas de flexão C-O-H e C-C-C, que segundo a literatura, correspondem ao amido (Holder, 2012).

3. ESTADO DE CONSERVAÇÃO

A encadernação apresenta sujidade geral devido à ausência de acondicionamento e a um manuseio inadequado, assim como sinais da presença de microorganismos (pequenos círculos) ao longo da pele, indicando que este substrato esteve sujeito a níveis elevados de humidade (cf. Anexo II 1.1). As extremidades da lombada (zona da cabeça e do pé do livro) estão em mau estado de conservação, existindo faltas de material.

Relativamente ao corpo do livro e tal como mencionado anteriormente, existem três dimensões diferentes de papéis, exibindo margens diferentes, como fólhos com as margens aparadas e de fólhos com ourelas¹¹, provocando marcas nas folhas adjacentes. Os vincos presentes em alguns fólhos evidenciam que os documentos estiveram dobrados na forma de carta e aquando da compilação foram desdobrados.

Ao longo do diagnóstico inicial observaram-se ainda algumas marcas como anotações e carimbos do AML, assim como pontas enroladas, e ondulações que provocam marcas no papel. Existem ainda lacunas, provavelmente provocadas pelas sucessivas mudanças de local do livro, rasgões e fragmentos soltos devido ao manuseio impróprio, galerias características da acção de macroorganismos, e perdas de suporte por oxidação das tintas ferrogálicas. No interior do livro, encontrou-se uma larva de insecto coleóptero identificado como *Thylodrias Contractus* (Florian, 1997) que pode estar na origem das galerias irregulares presentes nos fólhos (cf. Anexo IV 1.1). No processo de desmembramento do corpo do livro encontrou-se em quase todos os fólhos, na zona de festo¹², aglomerado de pó branco que segundo a entidade proprietária, poderá corresponder ao uso incorrecto de DDT (diclorodifeniltricloroetano), no passado. Esta substância foi amplamente utilizada como insecticida na Europa e Estados Unidos da América (D'amato, 2002), até que, em 1973 foi proibido o seu uso e a sua comercialização em Portugal (decreto-lei-347/88), pelas propriedades tóxicas para o ser humano e para o ambiente (D'amato, 2002). Verificou-se ainda a presença de partículas negras nas zonas de assinaturas e festo que, quando observadas ao MO distinguiram-se diferentes dimensões e cores de partículas (cf. Anexo IV 1.2). As partículas avermelhadas e negras provavelmente correspondem ao ferro oxidado e não oxidado, e as partículas castanhas translúcidas a uma resina, tendo em conta que este pó poderá ter sido utilizado como procedimento de secagem das tintas nos documentos (Pires, 2011). Através da análise por μ -EDXRF verificou-se que os elementos presentes nestas partículas são o enxofre, o cloro, o potássio, o titânio, o manganês, o ferro, e o zinco.

3.1 Deterioração da celulose

O estado em que se encontram os fólhos do livro em estudo evidencia o seu nível de deterioração, produzido ao longo de duzentos e cinquenta anos, começando pela celulose, que pode sofrer vários tipos de deteriorações, sendo neste caso, a hidrólise ácida e a oxidação as mais evidentes. A hidrólise ácida está relacionada com a quebra de ligações glicosídicas da celulose por processos de catalisação de ácidos, proporcionando um amarelecimento ou escurecimento acentuado do papel (Strlič, et al., 2005). A oxidação está atribuída aos metais presentes na

¹¹ Orelas: margens sem acabamento ou sem corte.

¹² Festo: Zona de dobra interior do livro.

constituição do papel, que vão catalisar a celulose pelos iões cobre e ferro (os metais presentes em maiores quantidades), que podem ocorrer em dois estados diferentes para cada metal (Cu I, Cu II, Fe II, Fe III) (Stratis, 2002). Estes metais iniciam reacções em cadeia de radicais, formando contaminantes ácidos, que vão contribuir para o amarelecimento do substrato e proporcionar o aparecimento de microorganismos. O pH, a humidade relativa (HR), a temperatura (T), e as concentrações de água na composição do papel, são outros factores que podem desencadear as acções de deterioração da celulose (Strlič, et al., 2005).

3.2 Presença de microorganismos

Ao longo do corpo do livro verificam-se “linhas de maré” (Fig. 3.1) que apontam para a anterior presença de água sobre o substrato. Esta é uma das causas de maior fragilidade do suporte, proporcionando o aparecimento de microorganismos. Mediante uma observação à vista desarmada e ao EM, aparentemente, existe acção causada por microorganismos, devido ao levantamento de fibras nas áreas afectadas, danificando a estrutura inicial do substrato e assinalando a quebra das ligações moleculares da celulose. No entanto, os fólhos que não estão reforçados e que apresentam uma acção por microorganismos sugerem, que o seu aparecimento teve origem na humidade a que o livro esteve sujeito.

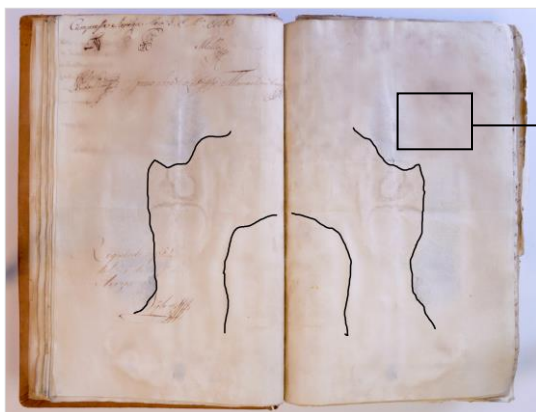


Fig. 3.1 Linha de maré representada com linha a negro nos fólhos 22/23

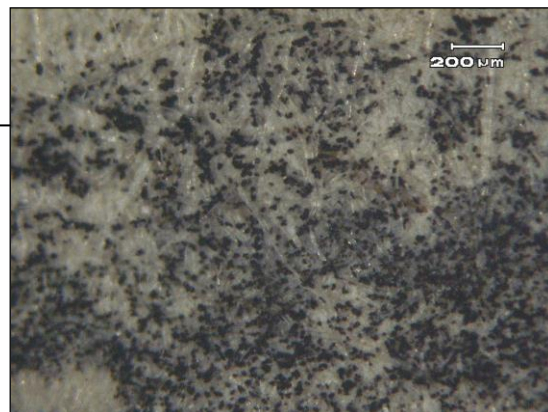


Fig. 3.2 Microorganismos observados à Lupa Estereoscópica do fólho 23

As manchas produzidas pelos microorganismos destacam-se pelas cores rosa, verde-escuro e negro. A coloração negra surge, inicialmente por pontos pequenos que vão migrando e formando manchas escuras nas mesmas zonas, para os fólhos adjacentes. As colorações rosa surgem mais pontualmente e migram menos pelos fólhos. As oscilações de HR e T são factores relevantes para a continuidade do seu desenvolvimento no substrato (Szczepanowska, et al. 1994). Os papéis afectados por esta problemática apresentam uma fragilidade mais acentuada em comparação com os suportes danificados pelas tintas ferrogálicas.

3.3 Deterioração das tintas de escrita

O espólio da Chancelaria Régia encontra-se escrito maioritariamente com tintas de escrita à base de ferro, e apresentam tonalidades como negro, cinzento, castanho e laranja, podendo este facto estar relacionado com a data de execução de cada documento, assim como as várias tintas reproduzidas por cada escrivão, tendo em conta que este livro abrange vinte e um anos de decretos e

consultas de dois reinados (D. José e D. Maria I). As tintas com as cores mais claras estão interrelacionadas com o pH alto do suporte em papel, e para uma tinta com mais ferro, ou mais escura, o pH do papel é mais baixo (Brown, 2000). O nível de deterioração da tinta só se torna visível quando há mudança de cor e, em casos extremos quando há perda de suporte. Contudo, as reacções químicas ocorrem muito antes de se tornar visível qualquer mudança de cor, tanto das tintas como do suporte. Os principais factores que dão origem ao processo de oxidação das tintas são os ingredientes utilizados na sua manufactura: o ácido gálico proveniente das nozes de galha, a goma-arábica e o sulfato de ferro. Apesar de existirem outros metais juntamente com os sulfatos de ferro, estes últimos são os únicos que criam ligações complexas com o ácido gálico, resultando numa coloração negro-violeta (Fe III) (Brown, 2000). Vejam-se as figuras seguintes, que representam quatro tintas ferrogálicas presentes no livro em estudo.



Fig. 3.3 (1) fólio 454, tinta em bom estado; (2) fólio 475, tinta em estado razoável com trespasse; (3) fólio 424, tinta em mau estado; (4) fólio 313, tinta aparentemente em estado razoável com reforço de papel vegetal

Outro factor que determina o nível de oxidação é a quantidade de tinta aplicada no substrato, afectando directamente a extensão do dano. Uma escrita que utilize uma linha fina pode não produzir uma deterioração visível, porém, uma escrita com linha mais grossa pode resultar na perda total do substrato. Nos papéis que não tenham encolagem¹³ ou com pouca encolagem, a difusão da tinta é maior e menos controlada. Caso o papel tenha uma boa encolagem, proporciona um controle da difusão da tinta não a deixando oxidar tão facilmente (Brown, 2000). Na figura seguinte, transcrita a partir de um modelo já existente (Brown, 2000) percebe-se a deterioração progressiva do papel, causada pela tinta ferrogálica, através da representação de sete secções desde do início da aplicação da tinta, até à perda total do suporte (Fig. 3.4).

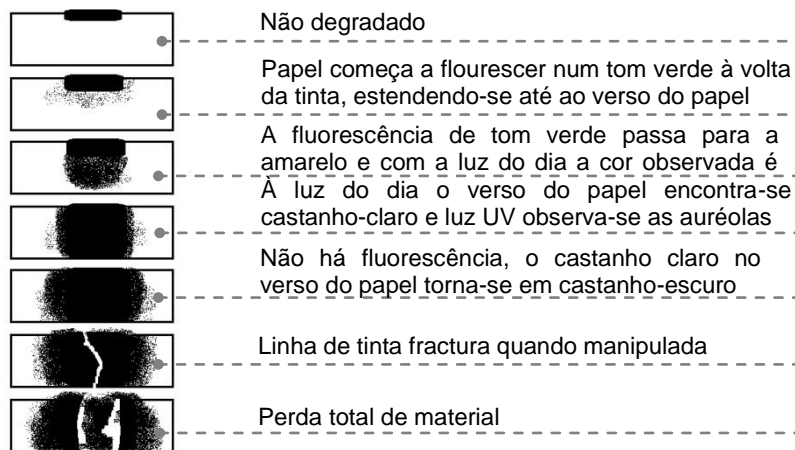


Fig. 3.4 Níveis de deterioração da tinta ferrogálica no papel

¹³ Encolagem: aplicação de uma substância no papel com a finalidade fixar a tinta de escrever e de impressão.

3.4 Intervenções inadequadas: descrição dos adesivos e reforços

Segundo informação da entidade proprietária, devido ao estado de deterioração de quarenta fólhos inseridos no corpo do livro, procederam-se a intervenções com materiais inadequados, maioritariamente pela frente e verso, com o intuito de os conservar e para não perder informação documental. Para isso, foram utilizados dois tipos de papéis translúcidos/vegetais, baços e brilhantes, que actualmente apresentam uma cor amarelada, e encontram-se quebradiços em alguns casos. O adesivo por sua vez apresenta uma deterioração acentuada caracterizada pela cor castanho-escuro, encontrando-se maioritariamente agregado aos suportes.

Por observação à LE, nas áreas reforçadas, percebe-se que a cor do adesivo utilizado, varia entre o castanho-escuro e o amarelo, encontrando-se também na zona de festo (Fig. 3.5, 3.6, 3.7, 3.8). Assim como o adesivo, os reforços foram aplicados de forma irregular nos fólhos, proporcionando consequentemente uma absorção irregular do adesivo pelo substrato. Pela observação à vista desarmada percebem-se as áreas claras (pouco adesivo), amarelas (algum adesivo) e escuras (aglomerado ou mais adesivo). Nas áreas claras distinguem-se ainda espaços sem adesivo, onde o reforço se encontra solto, sendo este facto justificado pela absorção do adesivo pelo substrato.



Fig. 3.5 Adesivo na zona de festo, bifólio 56/57



Fig. 3.6 Pontos de adesivo no fólho 204

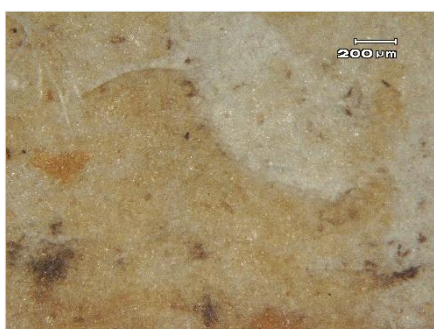


Fig. 3.7 Zona de adesivo no fólho 6



Fig. 3.8 Zona de adesivo no fólho 56

Os reforços realizados em data inconclusiva, com bom intuito, através de materiais que iriam impedir a perda física dos documentos, são hoje a principal problemática deste livro, assim como, todas as outras obras da mesma época patentes no AML. A dificuldade em remover estes reforços originou a escolha deste estudo, e por isso a necessidade de inovar em metodologias de remoção.

4. METODOLOGIAS PARA A REMOÇÃO DE REFORÇOS

Como procedimento habitual o AML recorre a metodologias aquosas, que podem envolver ou não temperatura, para a remoção de reforços e adesivos neste tipo de peças. Em algumas situações, a remoção dos reforços é efectuada em simultâneo com uma lavagem a que é adicionado 1% de hidróxido de cálcio, que irá conferir um pH mais elevado à peça conferindo-lhe uma reserva alcalina, prevenindo assim a formação de ácidos no futuro (Kolar, 2005). No entanto, durante este procedimento, podem ocorrer algumas desvantagens como: a perda de suporte nas zonas de escrita, desvanecimento das tonalidades das tintas ferrogálicas e agravamento do processo de deterioração a médio e longo prazo das mesmas, bem como remoção da encolagem original do suporte. Nestes casos é necessário executar uma reencolagem com gelatina ou com um derivado de celulose como a tylose MH 300P^{®14}, proporcionando nova resistência física e impermeabilização da peça.

Propõe-se então com este estudo, novas abordagens de remoção e limpeza para peças que tenham a sua estrutura física e química afectada, quer pela corrosão das tintas ferrogálicas, quer pela acção de microorganismos, que não devem ser submetidas a limpezas por imersão. Estas abordagens requerem uma aplicação de humidade controlada, relaxando as fibras do papel, com o objectivo de não causar alterações na disposição das mesmas (Watkins, 2002).

Normalmente, os adesivos de amido e grude, quando submetidos a uma temperatura elevada ou a uma imersão com água à temperatura ambiente, perdem a coesão e, permitem a sua remoção sem dificuldade, excepto quando exista grande envelhecimento e uma forte reticulação do adesivo. O amido (polissacarídeo) ao estar em contacto com outros componentes da planta de onde foi extraído, pode formar outros complexos orgânicos, caso não se junte um biocida, tornando-o num adesivo facilmente biodegradável (Derrick et al., 1999). As ligações glicosídicas do amido (amilose e amilopectina) são facilmente separadas pela acção de água ou, na condição de se encontrarem num elevado nível de reticulação, a acção de enzimas específicas é uma opção a considerar. As enzimas ao quebrarem essas ligações transformam o polissacarídeo em produtos solúveis em água, designados por oligossacarídeos (Erickson, 1992). No que diz respeito à parte proteica do adesivo, a aplicação de calor torna-a num material flexível e fácil de remover. Todavia, existe também a aplicação de enzimas específicas para este tipo de adesivos que, também realizam a quebra das ligações dos polipéptidos em cadeias de aminoácidos mais curtas e solúveis em água (Dyke, 2004).

Sendo o principal objectivo deste estudo, remover os reforços aplicados nos fólios, testou-se a capacidade de cada método seleccionado pela composição do adesivo, e que se encontram descritos nos próximos subcapítulos. Pretende-se escolher o(s) melhor(es) método(s) de remoção, tendo em conta a complexidade da obra face ao nível e aos tipos de deterioração mencionados no capítulo 4.

4.1 Métodos de remoção por humidificação

4.1.1 Aplicação de humidade com Gore-Tex[®]

Esta técnica envolve o uso de um material/tecido sintético que controla a dimensão das gotículas de humidade que passa para o substrato. Este tecido mais absorvente de um lado e menos do outro, foi testado inicialmente numa área pequena sem escrita do fólio 204 (Fig. 4.1). Realizou-se um

¹⁴ Tylose[®]: produto comercial de eter de celulose com um nível elevado de viscosidade.

sistema de camadas (Fig. 4.2) onde, o fólio é disposto sobre uma folha de poliéster (melinex[®]) e acomodado sobre uma folha de papel mataborrão. O conjunto é sobreposto directamente com Gore-tex[®] sobre o fólio, com o lado menos absorvente virado para baixo.

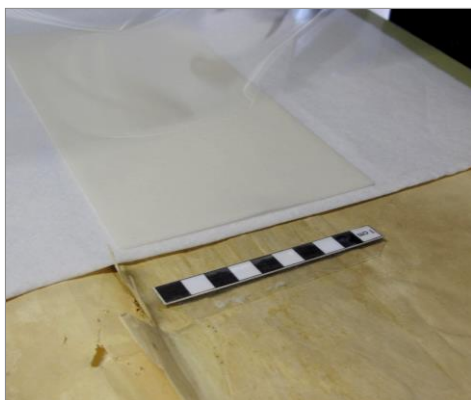


Fig. 4.1 Aplicação do Gore-Tex[®] no fólio 204

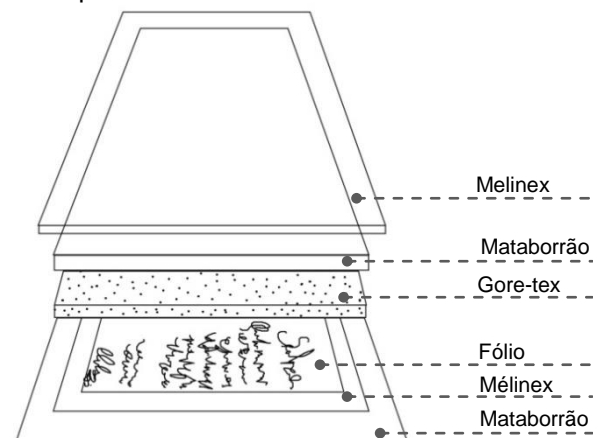


Fig. 4.2 Esquema da aplicação do Gore-Tex[®]

Humedeceu-se um mataborrão com água desionizada à temperatura ambiente, e colocou-se sobre o Gore-Tex[®], e, posteriormente, um melinex[®] por cima para manter a humidade. Colocaram-se pesos ao redor da área a ser testada de forma a manter as condições de humidade no interior do conjunto. Após três tempos contados, inicialmente durante 70 min, a 30 min e a 60 min respectivamente, verificou-se por observação à LE, que no processo de destacamento do reforço ocorre o levantamento da flor do papel nas zonas de maior quantidade de adesivo, enquanto nas zonas de menor aglomerado de adesivo, o reforço destacou-se mais facilmente, utilizando uma espátula fina, transferindo menos fibra adjacente. Realizou-se o mesmo procedimento no fólio 69v por um período de 60 min, numa área de escrita. O reforço manteve a adesão, sendo apenas possível realizar o seu levantamento numa pequena zona de margem que não tem escrita, sem o levantamento de fibras.

Em síntese, este método não se mostrou prático, uma vez que houve dificuldade em remover o reforço do suporte em papel, estando este resultado final associado a vários factores como a deterioração do substrato pela acção biológica e a deterioração do papel de reforço. Para além disso, é uma técnica muito morosa, e mostrou ser imprópria no destacamento das áreas de maior concentração de adesivo.

4.1.2 Aplicação de humidade com Humidificador Ultrasónico e vapor quente

A acção do Humidificador Ultrasónico permite a humidificação da área definida, através da criação de vapor de água. Essas gotículas vão difundir-se por capilaridade na área abrangida, enquanto evapora rapidamente, podendo facilitar no destacamento dos reforços. A escolha do vapor quente é fulcral devido à facilidade de dissolução e penetração do vapor quente na cola proteica, desagregando as ligações reticuladas quando submetido a elevadas temperaturas, facilitando a remoção do papel de reforço. Para adicionar o factor temperatura, optou-se por se juntar outro equipamento, o Preservation Pencil[®] (Fig. 4.4), cujo vapor atingiu uma temperatura de cerca 100°C. Após 20 minutos de incisão sobre uma área de reforço do fólio 204 (Fig. 4.3), verificou-se que o reforço destacou sem dificuldade e sem fibras agregadas. No entanto, o adesivo permaneceu no

suporte apesar do procedimento ter mostrado eficiência na área testada (40x40 mm), a aplicação é morosa. Esta técnica torna-se assim, numa alternativa para destacamentos pontuais e que apresentem dificuldade no destacamento pelos outros métodos aqui tratados. Na sequência desta experiência, juntaram-se as técnicas Gore-Tex® e HU, por terem os mesmos princípios de humedificação controlável. Escolheu-se outra área do fólio 204, realizando inicialmente a aplicação do Gore-Tex® e de seguida o HU com vapor quente.



Fig. 4.3 Execução da aplicação de vapor quente no reforço do fólio 204

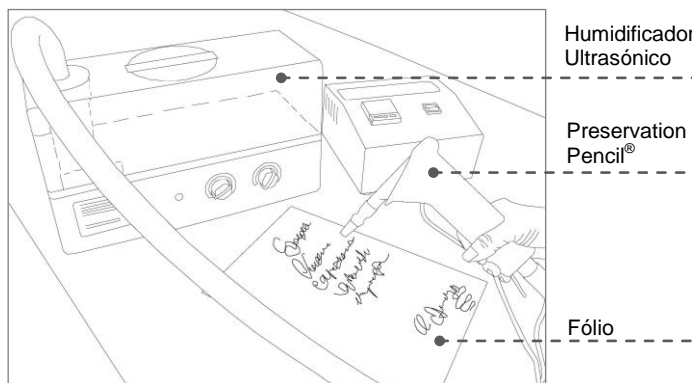


Fig. 4.4 Esquema da aplicação do HU com o Preservation Pencil®

Verificou-se que o reforço destacou-se com mais facilidade e em menos tempo com a união das duas técnicas. Face ao número de documentos a tratar, desaconselha-se a aplicação de ambos os métodos uma vez que requerem tempo significativo. Por estes motivos não foram realizadas fotografias com ampliação das fibras de ambas as técnicas, por não se mostrarem eficazes.

4.1.3 Aplicação de humidade através de géis rígidos Agar Agar e Gellan Gum

A escolha de dois géis rígidos foi efectuada a partir de estudo realizado pelo ICPAL que, desenvolveu estas técnicas com o propósito promover a limpeza do papel, assim como a remoção de adesivos, minimizando a absorção de água pelo papel, estabelecendo-se uma troca química entre o gel rígido e o papel. Os depósitos superficiais como as substâncias hidrossolúveis responsáveis pela acidificação, (Iannuccelli, et al., 2010) são parcialmente removidos através da sua absorção pelo gel rígido. Um outro estudo (Casoli, et al. 2014) revelou que os géis derivados de polissacarídeos realizam uma extracção selectiva da proteína presente na constituição do papel, a encolagem, não interferindo com a mesma, mantendo a resistência física do suporte.

Relativamente ao Agar Agar ou Agarose, é um hidrocoloide extraído de algas marinhas e a sua estrutura compreende num polímero linear constituído por galactose (Dyke, 2004). Devido à variedade de combinações das ligações da Agarose, nas regiões discretas da cadeia molecular, formam-se espirais que vão proporcionar a reticulação e consequentemente ligações intermoleculares fortes. A temperatura adequada para o processo de transformação em gel/placa rígida, ocorre entre os 80°C e 100°C, separando as cadeias do polímero, fornecendo-lhes energia suficiente para quebrarem outras ligações, e posteriormente iniciar a reticulação à medida que a temperatura arrefece (Dyke, 2004). Segundo a bibliografia específica (Dyke, 2004) os vários tipos de Agar Agar comercializados desde a indústria laboratorial até à indústria alimentar, comportam-se de maneira semelhante. Nesta sequência utilizou-se Agar Agar alimentar em flocos, extraído de algas

Gellidium e partindo da metodologia de outro estudo (Iannuccelli, et al., 2010), calcularam-se três concentrações diferentes de Agar Agar, 1%, 3% e 5%, relacionando o tempo de aplicação com a difusão de água no substrato (cf. Anexo V 1.1). De acordo com a investigação efectuada, o fólio deve permanecer em contacto directo com as placas de gel rígido (Fig. 4.5), porém, no caso de um suporte mais fragilizado é indispensável a colocação de um papel técnico japonês entre a placa de gel rígido e o manuscrito.

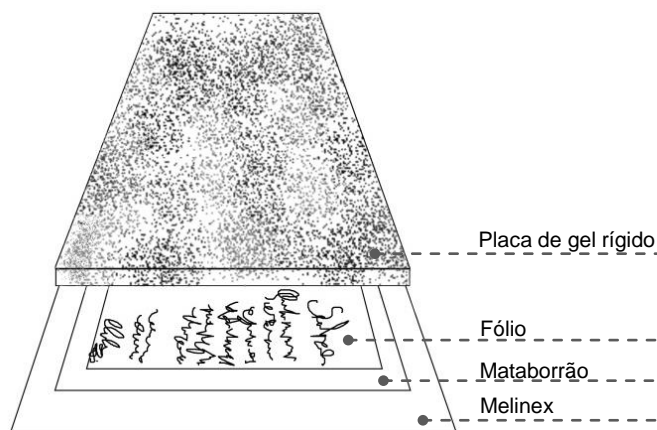


Fig. 4.5 Esquema da aplicação das placas de gel rígido

Após a remoção dos reforços, os manuscritos foram colocados em contacto directo entre a placa de Agar Agar e um mataborrão, facultando a migração de ácidos, permitindo assim, uma limpeza em ambos os lados do manuscrito. Face aos resultados obtidos, uma das primeiras conclusões está directamente relacionada com o estado de conservação do substrato e com a quantidade de adesivo existente entre o reforço e o papel. Nos fólios em que o papel tem uma boa resistência física, as placas de Agar Agar, com as percentagens de 3% e 5%, tiveram um bom resultado no destacamento do reforço. Porém, nos fólios mais fragilizados devido aos microorganismos, a operabilidade do gel rígido, independentemente do tempo de aplicação, o destacamento do reforço traz fibras anexadas ao reforço, condicionando a remoção.

Em suma, a heterogeneidade do suporte pode dificultar a acção do método, não só pela difusão irregular da humidade pelo reforço até ao substrato, mas também, pelo tempo de retenção de água da placa de Agar Agar. Por outro lado, a percentagem com melhores resultados foi a placa de 3%, pela boa capacidade de retenção, através da libertação de humidade suficiente para humidificar o reforço e dissolver parcialmente o adesivo, mantendo a tonalidade das tintas ferrogálicas (Fig. 4.6).



Fig. 4.6 Três etapas da aplicação da placa de Agar Agar a 3% no fólio 314

O comportamento da placa de Agar Agar no tratamento destes manuscritos, vai depender de vários factores, como a quantidade de adesivo existente entre o reforço e o substrato, assim como a

percentagem das duas colas naturais que dificultam a dissolução dos mesmos. A variedade de reforços existentes e dos suportes caracterizam-se pelas áreas enfraquecidas por microorganismos, áreas de lacunas e rasgões que se tornaram factores condicionantes para a operabilidade desta técnica. No caso de papéis em bom estado de conservação que não apresentam as fragilidade já mencionadas, o destacamento do reforço é realizado sem dificuldade, sem fibras anexadas e para além disso, é um bom método de limpeza devido à sua grande capacidade de absorção dos ácidos que causam o amarelecimento do papel (Fig. 4.7 e 4.8).

O outro gel utilizado e que apresentou bons resultados foi o Gellan Gum KELCOGEL CG-LA[®], polissacarídeo de alto peso molecular, produzido através de um microorganismo denominado *sphingomonas paucimobilis*, sendo constituído por glucose, ramnose e ácido glucorónico (Bajaj, 2007).

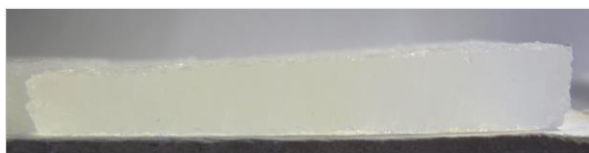


Fig. 4.7 Placa de Agar Agar antes de ser utilizada

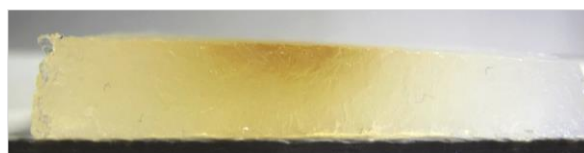


Fig. 4.8 Placa de Agar Agar depois de ser utilizada

De acordo com a bibliografia (Iannuccelli, et al., 2010), este tipo de gel é adequado para intervenções de limpeza e branqueamento do suporte, em substituição das técnicas tradicionais em meios aquosos não controlados. O processo de capilaridade entre o gel e o suporte permite a absorção de ácidos e, para o branqueamento é possível introduzir no gel rígido as soluções de branqueamento. É igualmente adequado para remoção de adesivos utilizando o mesmo procedimento da placa de Agar Agar.

Seguindo a metodologia da placa de Agar Agar a 3%, realizou-se uma placa de Gellan Gum a 3% a partir de uma solução salina, tendo como base acetato de cálcio que proporciona os iões cálcio necessários para estabilizar a estrutura da fase de gel rígido. Calcularam-se duas percentagens para realizar as placas de Gellan Gum, a primeira 3% pela influência da operabilidade da placa de Agar Agar; a segunda percentagem a 1%, pelos seus resultados.

Colocou-se a placa de Gellan em contacto directo com os fólios, deixando em média 20 minutos, para cada lado, de interacção entre a placa e a peça (Fig. 4.9).



Fig. 4.9 Três etapas de remoção do reforço com placa de Gellan Gum a 1% no fólio 71

A placa de Gellan Gum a 3% revelou-se aquém dos resultados da placa de Agar Agar com a mesma percentagem devido à interacção morosa, entre a placa e a peça, e pelos resultados. Por isso, e pela capacidade de retenção de água menor, efectuou-se uma placa de Gellan a 1%,

melhorando os resultados em comparação com a placa de Gellan a 3 %, adquirindo assim, o mesmo nível da eficácia de remoção e limpeza da placa de Agar Agar a 3%.

As vantagens dos géis rígidos são: a sua capacidade de absorção de ácidos presentes nos suportes permitindo uma limpeza dos amarelecimentos eficaz, não deixando resíduos à superfície; não existe interacção com as tintas ferrogálicas; e a capacidade de retenção/difusão de água é gradual, constante, uniforme (Botti, 2011), e a remoção/dissolução do adesivo. As diferenças entre os Gellan Gum e o Agar Agar são sobretudo relativos à transparência da placa: a placa de Gellan Gum permite visualizar o processo de humidificação devido à sua total transparência, enquanto a placa de Agar Agar é completamente baça, impedido a visualização do processo de humidificação (cf. Anexo V 1.5). Ambas a placas têm capacidades de retenção de água eficazes e diferentes, ou seja, existe um maior controlo da difusão de água pelo substrato, pela placa de Gellan Gum e uma menor dispersão de água pelo fólio, que por vezes pode ir até 5 mm fora do limite de aplicação da placa. A placa de Agar Agar tem uma capacidade menor de retenção de água e uma difusão menos controlada de água pelo substrato, podendo ir até 20 mm fora do limite da aplicação da placa.

Em suma, os métodos de dissolução e limpeza apresentam resultados positivos e promissores para o tratamento de manuscritos com tintas ferrogálicas com vários níveis de deterioração ou não deteriorados. Além disso, em manuscritos que apresentem excesso de aplicação de tinta ferrogálica, os géis absorvem esse excesso com segurança, não interferindo com a tonalidade da mesma.

4.2 Métodos de remoção por introdução de enzimas

4.2.1 Cataplasma enzimático

As técnicas de aplicação gradual de humidade tratadas anteriormente, mostraram dificuldade na dissolução do adesivo que, pela sua elevada viscosidade em certos fólhos, não permitiu a sua remoção nem do reforço. Por esta razão, realizou-se um levantamento de literatura sobre a acção de enzimas alpha-amilases e a sua acção na quebra das ligações químicas de adesivos com amido, optando-se por testar um novo método de introdução de enzimas onde a humidade é controlada. As enzimas são proteínas produzidas em laboratório, com propriedades catalisadoras que transformam moléculas orgânicas, desde que o pH, a temperatura e o substrato, sejam os adequados. Estas enzimas são bastante activas, versáteis e executam uma variedade de transformações de modo selectivo e rápido (Colen, 2006).

O sistema do *Albertina Compress*[®] ou cataplasma enzimático tem como princípio a libertação de enzimas presentes na sua composição até ao substrato, sem interagir com a estrutura da celulose, através do processo de capilaridade, quando humidificado com água à temperatura ambiente. As enzimas utilizadas no cataplasma são de origem microbiológica (Schwarz, 1999), realizam a digestão do amido, torna-o solúvel em água (decompondo as ligações glicosídicas e transformando-as em oligossacarídeos). Este sistema pode ser reutilizado várias vezes num prazo de um ano, para decompor mais ligações de adesivos com amido (Schwarz, et al., 1999).

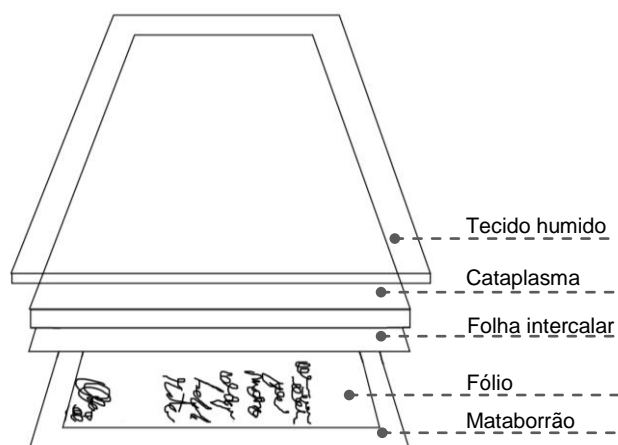


Fig. 4.10 Esquema de aplicação do cataplasma enzimático

O procedimento consiste num sistema por camadas: coloca-se uma a folha intercalar sobre fólio a tratar, prevenindo a passagem do éter de celulose (que mantém as enzimas no cataplasma) para o suporte em papel; por cima desta folha, dispõe-se o cataplasma previamente humedecido com água desionizada (Fig. 4.10); coloca-se o agente humidificador, que neste caso, foi um tecido impregnado com água desionizada semelhante ao Gore-Tex[®], por fim dispõe-se uma folha de melinex por cima, juntamente com pesos.



Fig. 4.11 Três etapas de aplicação do cataplasma no fólio 55

Inicialmente testou-se durante 15 minutos no fólio 55, para averiguar se a passagem de humidade era uniforme. Confirmada esta etapa, manteve-se a aplicação durante os 30 minutos seguintes. Como se pode observar, (Fig. 4.11) o resultado foi positivo, havendo o destacamento do reforço na totalidade, sem fibras adjacentes. Tendo um adesivo misto com alguns possíveis aditivos que possam estar na sua composição, este tornou-se ao longo do tempo, inflexível e hidrofóbico, dificultando assim, a dissolução do mesmo pelas técnicas de humidificação e aplicação de calor. Após a aplicação do cataplasma enzimático não é necessário lavar a peça (Schwarz, et al., 1999), no entanto, realizou-se uma placa de Agar Agar a 3% com o objectivo de absorver alguma sujidade solta e, eventualmente, as enzimas que possam ter passado para o substrato. A acção biológica presente nos fólhos limita sempre a operabilidade deste método assim como nos métodos anteriores, comprometendo a eficácia dos mesmos. Os prováveis resíduos de enzima no suporte é um dos problemas apontados para a limitação no uso de produtos enzimáticos, prevendo-se desta forma a realização da monitorização da obra a médio e longo prazo. Não foi possível realizar nenhum teste posterior para apurar a quantidade de enzimas que permaneceram nos fólhos.

Segundo a literatura, a quantidade de enzimas que permanece no substrato ronda os 3,2 µg e os 5,6 µg numa área de 30x30 mm (Schwarz, et al., 1999). Face aos resultados obtidos, este método revelou-se eficaz, não só na remoção do papel de reforço como na remoção do adesivo, que se tornou num produto menos viscoso e fácil de limpar após a aplicação do cataplasma. O sistema *Albertina Compress*® torna-se assim, numa opção viável, tendo em conta o nível de deterioração do adesivo e do substrato.

4.3 Métodos de remoção por aplicação de CO₂ supercrítico com co-solventes

A aplicação de CO₂ supercrítico¹⁵ neste tipo de peça, teve como principal preocupação a fragilidade do suporte aquando o destacamento dos reforços, com o propósito de trazer inovação metodológica e a menor interacção possível com o substrato em papel, através das características deste método, que conferem excelentes qualidades de extracção. Neste procedimento propôs-se a introdução do isopropanol mais água como co-solventes pelas suas propriedades de dissolução, com base num estudo sobre esta técnica, utilizada para a realização de limpeza de têxteis antigos (Sousa et al., 2007). Face aos resultados obtidos nessa experiência, numa colaboração DCR&DQ/Requimte, concluiu-se que a limpeza de materiais muito fragilizados através do CO₂ é um método seguro. Realizou-se um ensaio experimental a partir de duas pequenas amostras de dois fólios distintos, e a uma medição de cor por colorimetria das amostras antes e depois da aplicação do CO₂. Pela eficácia comprovada neste ensaio, terá de ser mais testado em suportes de papel com as mesmas problemáticas, em áreas mais representativas, podendo vir a ser uma metodologia promissora na remoção de adesivos e sujidades provocadas pelos ácidos. A metodologia encontra-se descrita em anexo, assim como os dados colorimétricos (cf. Anexo V 1.3).

Após a aplicação deste método, as amostras foram retiradas da célula recorrendo a uma pinça para a remoção dos reforços: na amostra do fólio 204, (apenas com um reforço de um dos lados) realizou-se o destacamento sem dificuldade e o suporte aparentemente encontra-se mais claro, indicando que o método permitiu a limpeza do papel; na amostra do fólio 52, (com ambos os lados reforçados) procedeu-se ao destacamento de um dos reforços, não sendo possível destacar o reforço do outro lado devido ao levantamento da flor do papel.

¹⁵ CO₂ supercrítico: tem uma densidade próxima à de um líquido, baixa viscosidade e difunde-se como um gás.

5. RESULTADOS

Os resultados tidos como mais relevantes apresentam-se neste capítulo e, estão relacionados com a operabilidade dos seis métodos, a permanência do adesivo nos suportes e influências associadas, e o impacto dos tratamentos na disposição ou movimentação ou não, das fibras dos suportes. Os resultados e conclusões dos valores colorimétricos, das medições de pH e da avaliação da disposição das fibras, encontram-se nos anexos V 1.2, 1.4 e VI 1.1.

5.1 Tabela de operabilidade, vantagens e desvantagens

Tabela 5.1 Operabilidade dos seis métodos				
Método	Duração (min.)	Operabilidade	Vantagens	Desvantagens
Gore-tex	70	-	-	Técnica inapropriada para este tipo de adesivo
Humidif. Ultrasónico	20	+	Dissolução pontual rápida	Técnica morosa, não adequada ao número de tratamentos
Placa de Agar Agar	40	++	Preparação fácil, absorção de ácidos notável, material de baixo custo	Placa fácil de quebrar, placa baixa, utilização entre 10 a 12 x
Placa de Gellan	20	++	Preparação fácil, boa absorção de ácidos, placa resistente e transparente	Utilização até 6 x, Material dispendioso
Cataplasma Enzimático	30	+++	Aplicação fácil, prazo de utilização de 12 meses	Desconhecim. da % de enzimas que fica no papel, Material dispendioso
CO ₂ + H ₂ O isopropanol	240	++	Limpeza da amostra satisfatória, remoção da cola	Aplicação muito morosa

- Sem resultados; + Razoável; ++ Boa; +++ Muito boa¹⁶

5.2 Teste microquímico *Lugol*

A fim de averiguar a permanência da cola de amido no substrato em papel, realizou-se o teste preliminar com o reagente *Lugol* dada a sua capacidade de identificação ou de sugestão da presença deste polissacarídeo. Retiraram-se para isso catorze amostras: seis amostras de reforços com fibras do suporte original, antes da intervenção e, seis amostras de fibras nas áreas de reforço, após os tratamentos. Procedeu-se à colocação do reagente nas primeiras seis amostras, que obtiveram uma cor entre o azul escuro e o roxo escuro indicando a presença do amido. Esta tonalidade poderá ser influenciada por outros componentes presentes no papel ou no adesivo que poderá ter a junção de aditivos como a proteína e o alumínio, ou no caso do suporte, compostos derivados da celulose como as hemiceluloses que podem dar uma coloração azul escura, não sendo este teste totalmente fidedigno (Browning, 1969). Contudo, esta coloração pode resultar de vestígios residuais de cola e a cor bege das restantes áreas, mostram eficácia considerável das metodologias.

¹⁶ Sem resultados: sem destacamento do reforço; Razoável: destacamento pontual do reforço; Boa: destacamento do reforço com dificuldade pontual; Muito boa: destacamento do reforço sem dificuldade.

No entanto, dada a intensidade do azul obtido nas seis amostras depois das intervenções, presume-se que o amido esteja presente apesar de se encontrar em menos proporção (Fig. 5.1, 5.2, 5.3).



Fig. 5.1 Fibras do fólio 204 antes (esquerda) e depois (direita) – Agar Agar



Fig. 5.2 Fibras do fólio 71 antes (esquerda) depois (direita) - Gellan

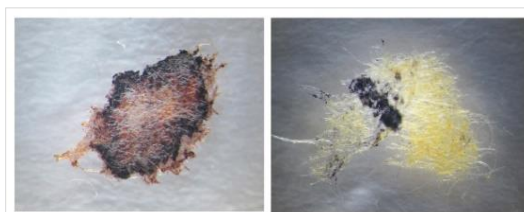


Fig. 5.3 Fibras do fólio 55 antes (esquerda) depois (direita) - Cataplasma

Os resultados corroboram a operabilidade de cada método, ou seja, a dissolução parcial do adesivo que permanece no substrato após a utilização dos géis rígidos, embora em menos quantidade. Em relação ao cataplasma enzimático, observa-se coloração pontual do reagente. Face a estes resultados, pode-se concluir que os métodos de remoção pelos géis rígidos permitem uma limpeza homogénea do suporte bem como a remoção do adesivo, apesar de não ser na sua totalidade.

6. CONCLUSÃO

As considerações e conclusões tidas como pertinentes foram já enunciadas ao longo do trabalho. Assim, neste capítulo, procurar-se-á efectuar sobretudo a respectiva síntese e sumariar os aspectos essenciais do trabalho que se desenvolveu. Através da caracterização analítica dos materiais constituintes do livro, verificou-se que o corpo do mesmo é composto por suportes em papel de trapo e tintas de escrita ferrogálicas. A encadernação é em pele híbrida (ovino e caprino) e o conjunto foi membrado através de costuras individuais e uma costura principal à portuguesa.

Na generalidade, os fólhos/bifólhos que constituem o conjunto do livro apresentam-se muito deteriorados sendo significativa a presença de manchas provocadas pela acção biológica. Para além disso, a tinta de escrita atingiu em alguns casos, um nível de oxidação muito acentuado, colocando em perigo a integridade física dos suportes. Alguns destes fólhos foram consolidados em intervenções antigas com reforços em papel vegetal inadequados e de fraca qualidade. O adesivo utilizado na aplicação desses reforços é uma mistura de amido e proteína. O mau estado de conservação dos fólhos está a atribuído maioritariamente à formação natural de ligações entre o adesivo aplicado e, quando submetido a qualquer uma das metodologias seleccionadas, muitas das vezes as áreas de escrita permanecem coladas ao reforço. Nestas situações optou-se por manter o reforço para conservar a história do documento.

A aplicação dos métodos seleccionados tornou-se importante e inovadora, na substituição dos métodos tradicionais de limpeza aquosa, não controláveis. A operabilidade dos seis métodos de remoção privilegia o controlo e a utilização de níveis reduzidos de humidade e de enzimas, na remoção dos reforços, através da dissolução parcial ou total do adesivo.

Por comparação dos métodos, conclui-se que o uso dos géis rígidos Agar Agar e Gellan Gum permite uma optimização da aplicação de água, devido ao nível de viscosidade dos mesmos, diminuindo assim o impacto da água nos suportes em papel. A utilização dos géis rígidos mostrou-se ainda bastante eficaz como agente de limpeza, uma vez que possibilitou uma limpeza homogénea do suporte, através da remoção dos produtos ácidos que contribuem para o amarelecimento dos suportes, sendo que o Agar Agar é um material economicamente mais acessível.

A principal diferença entre os géis rígidos e o cataplasma enzimático está na remoção do adesivo entre o reforço e o papel: a aplicação dos géis rígidos permite destacar os reforços, no entanto, a cola permanece no substrato e é dificilmente destacável se já se encontrar maioritariamente dentro das fibras do papel; a aplicação do cataplasma apesar de deixar alguns resíduos de adesivo no suporte, permite destacar não só os reforços, mas também o adesivo, que é transformado em produtos solúveis em água. Estes resultados encontram-se sempre associados à percentagem e à absorção do adesivo aplicado no suporte.

O presente estudo revelou-se vantajoso pela selecção e aplicação de novos métodos de intervenção para documentos em papel, que se encontram fragilizados quer pela deterioração dos materiais constituintes, quer pela acção biológica. Todavia, é importante dar continuidade ao estudo e perceber a durabilidade dos testes efectuados, consultando a obra esporadicamente, recorrendo à monitorização regular e comparando factores como a cor, o pH e a observação das tintas ferrogálicas. Recomenda-se ainda uma análise adicional, com vista à detenção da permanência de

resíduos do adesivo, e possíveis danos causados nas fibras do papel (deslocações/movimentos), através da técnica de quantificação elementar como a Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), que tem um processamento de imagem com uma ampliação entre 5 a 300.000 vezes, permitindo visualizar as fibras estruturalmente e a sua disposição.

7. BIBLIOGRAFIA

- Ariadna Mendoza Cuevas, Maurín Correa Jiménez, Anixa Quezada Portal. «Identificación De Tintas Metalógicas En Manuscritos Históricos Mediante Análisis No Destructivo Combinado De Espectrometría Fluorescencia De Rayos X Y Ultravioleta-Visible» in *Revista Cubana de Química*, vol XXI, nº1 (2009) pp. 38-45.
- BARTH, Andreas. «Infrared spectroscopy of proteins» in *Biochimica et Biophysica Acta*, 1767 (2007) pp. 1073-1101.
- BAJAJ, Ishwar B.; SURVASE, Shrikant A.; SAUDAGAR, Parag S.; [et al.]. «Gellan Gum: Fermentative Production, Downstream Processing and Applications», in *Gellan Gum – Review, Food Technol. Biotechnol.*, 45, (2007), pp. 341-354.
- BEIRÃO, Caetano. *D. Maria I, 1777-1792 – Subsídios para a Revisão da História do seu Reinado*. Lisboa, Empresa Nacional de Publicidade, 1934.
- BOTTI, Lorena; CORAZZA, Aldo; IANNUCELLI; [et. al]. «Evaluation of cleaning and chemical stabilization of paper treated with a rigid hidrogel of gellan gum by means of chemical and physical analyses», in *ICOM CC*, Lisbon, (2011), pp. 1-11.
- BRIGGS, James R. «Environmental controlo of moder records», in *Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts*. London, (1987), pp. 297-305.
- BROWNING, B. L. *Analysis of Paper*. Marcel Dekker, Ink, New York, 1969.
- CAESSA, Ana; MATOS, Francisco. O Arquivo Histórico da Câmara Municipal de Lisboa: percurso e estrutura. in *Cadernos do Arquivo Municipal*, Departamento de Património Cultural, Arquivo Municipal de Lisboa. Lisboa : 1999, pág. 110-132.
- CASANOVA, Conceição. «Projecto de Re-encadernação de 103 livros de Chancelaria Régia - uma abordagem de conservação», in *Boletim ADCR*, nº 10-11, Lisboa: Associação para o Desenvolvimento da Conservação e Restauro, (2001) pp. 32-36.
- CASOLI, Antonella; ISCA, Clelia; DE LASIO, Sergio; [et al.]. «Analytical evaluation, by GC/MS, of gelatine removal from ancient papers induced by wet cleaning: A comparison between immersion treatment and aplication of rigid Gellan gum gel.» in *Microchemical Journal*, nº 117 (2014), pp. 61-67.
- CHURCHILL, W. A. *Watermarks in Paper – In Holland, England, France, Etc., in the XVII and XVIII centuries and they interconnection*. «Menno hertzberger & C.», Amsterdam, 1935.
- COLEN, Gecernir – Isolamento e selecção de fungos filamentosos produtores de lípases: Belo Horizonte : Faculdade de Farmácia da UFMG, 2006. Tese de doutoramento.
- D'AMATO, Claudio; TORRES, João P. M.; MALM, Olaf. «DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): Toxicidade e Contaminação Ambiental – Uma Revisão» in *Química Nova*, vol. 25, Nº 6 (2002) pp. 995-1002.
- DERRICK, Michele R.; STULIK, Dusan; LANDRY, James M. *Infrared spectroscopy in conservation science. Scientific Tools for Conservation*. «Getty Conservation Institute», Los Angeles, 1999.
- DYKE, Yana Van. «Practical Applications of Protease Enzymes in Paper Conservation», in *The Book and Paper Group Annual* 23 (2004), pp. 93-107.
- E. BROWN, A. Jean. *The Iron Gall Ink metting*. «The Univerity of Northumbria», Newcastle, 2000.
- ERICKSON, Harold M. «Usage Recomendations for α -Amylases: Maximizing Enzyme Activity while Minimizing Enzyme-Artifact Binding Residues», in *The 1992 Book and Paper Group Annual* (1992) pp. 24-32.
- FLORIAN, Mary Lou E. *Heritage Eaters – Insects & Fungi in Heritage Collections*. Londres, James & James, 1997.
- HAHN, Oliver; KANNGIEßER, Birgit; MALZER, Wolfgang. «X-Ray Fluorescence Analysis of Iron Gall Inks, Pencils and Coloured Crayons», in *Studies in Conservation*, 50, (2005) pp.23-32.
- HEAWOOD, Edward. *Watermarks*. «The Paper Publications Society», Holland, 1950.
- HOLDER, Brandon H - Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy : University of Nebraska, 2012. Major on Food Science & Technology.
- IANNUCELLI, Simonetta; SOTGIU, Silvia. «Wet Treatments of Works of Art on Paper with Rigid Gellan Gels», in *The Book and Paper Group Annual* vol. 29 (2010) pp. 25-39.

KITE, Marion; THOMSON, Roy. *Conservation of Leather and related materials*. Burlington, Butterworth-Heinemann, 2006.

LIBRANDO, Vito; MINNITI, Zelica; LORUSSO, Salvatore. «Ancient and Modern paper characterization by FTIR and Micro-Raman Spectroscopy», in *Conservation Science in Cultural Heritage*, (s d) pp. 249-268.

MANSO, M.; COSTA M.; CARVALHO M.L. «X-ray fluorescence spectrometry on paper characterization: A case study on XVIII and XIX century documents», in *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 63 (2008) pp. 1320 –1323.

NEVES, Eva Raquel; SCHÄFER, Stephan; PHILIPS, Alan; [et al.]. «Antifungal effect of different methyl and propyl paraben mixtures on the treatment of paper biodeterioration», in *International Biodeterioration & Biodegradation* vol. 63 (2009) pp. 267-272.

PIRES, Diana Quintino de Avelar – Preservação de Coleções em Contexto de Arquivo – Projecto para a criação de um laboratório de Conservação e Restauro de Documentos Gráficos: Portimão : Escola Superior de Tecnologia de Tomar, 2011. Tese de Mestrado.

RICARDO, Ana Aguiar; CASIMIRO, Teresa; SOUSA, Micaela; [et al.] «Dióxido de carbono supercrítico: a arte da tecnologia na conservação da arte», in *Conservar Património*, Nº 6 (2007) pp. 3-9.

ROBERTS, Jenifer. *D. Maria I – A Vida Notável de Uma Rainha Louca*. Lisboa, Trad. Edgar Rocha, Casa das Letras, 2009.

RODÉS, Leopold. «Marcas d'água: filigrana II – Tecnologias envolvidas», in *O Papel, Ensaios Históricos*, (1995) pp. 20-57.

SCHWARZ, Ingrid. «A Pre-packaged α -Amylase Poulticing System: Albertina-Kompresse», in *Book & Paper Group Session*, AIC 28th Meeting, Philadelphia, (2000).

SCHWARZ, Ingrid; BLUHER, Agnes; BANIK, Gerhard, [et al.]. «The Development of a Ready-For-Use Poultice For Local Removal of Starch Paste by Enzymatic Action», in *Restaurator*, (1999), pp.225-244.

STRATIS, Harriet K; SALVESEN, Britt. *The Broad Spectrum – Studies in Materials, Techniques, and Conservation of Color Paper*. Archetype Publications Ltd, London, 2002.

STRLIČ, Matija ; KOLAR, Jana. *Ageing and stabilisation of paper*. «National and University Library», Eslovénia, 2005.

URNER, Silvie. *Which Paper?: A Guide to Choosing Fine Papers for Artists, Craftspeople, and Designers*. Design Press, New York, 1994.

VITORINO, Tatiana, MELO, Maria João, OTERO, Vanessa. «New insights into brazilwood lake pigments manufacture through the use of historically accurate reconstructions» in *Studies in Conservation*, vol. 0 (2015) pp.1-19.

WATKINS, Stephanie. «Practical Considerations for Humidifying and Flattening Paper», in *The Book and Paper Group Annual* 21 (2002) pp. 61-76.

Paper Conservation Catalog – Anne Driesse, Anne Maneux Betty Fiske, et al. 1990. **Spot Tests**. Chap. 10 in Paper Conservation Catalog. Washington D.C.: American Institute for Conservation Book and Paper Group. http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/pcc/12_mold-fungi.pdf (20.Outubro.2014)

Paper Conservation Catalog – Hana Szczepanowska, Kitty Nicholson, Mary-Lou Florian, et al. 1994. **Mold/fungi**. Chap. 12 in Paper Conservation Catalog. Washington D.C.: American Institute for Conservation Book and Paper Group. http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/pcc/12_mold-fungi.pdf (20.Outubro.2014)

Informação DDT: <http://publicos.pt/documento/id355566/decreto-lei-347/88> (4.Abril.2015)

Informação Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM):
<http://www.cenimat.fct.unl.pt/services/laboratory-structural-materials/microscopy-sem-microscopy-laboratory> (11.Julho.2015)

8. ANEXOS

Anexo I

1.1 Exemplo de marca de tabelião.



Fig. I 1.1.1 Marca de tabelião do documento nº 96

1.2 Transcrição de texto relativa a uma nomeação de encargo para o Senado da Câmara pela rainha D. Maria I (documento 11, fólio 16).

Tendo atenção ao merecimento, e prestimo do Doutor Francisco José Brandão Dezembargador da Caza da Supplicação: Hey por bem fazer-lhe mercê do Lugar de Executor da fazenda do Senado da Camara para o servir na mesma conformidade com que o servio o Doutor Marcelino Xavier da Fonseca Pinto, Dezembargador da mesma Caza, ultimamente falecido. (...) Salvaterra de Magos em vinte e sey de Janeiro de mil setecentos e oitenta e sinco. (nomeação para um encargo no Senado da Câmara pela rainha D. Maria I)

1.3 Fotografia do bifólio reforçado já encadernado.

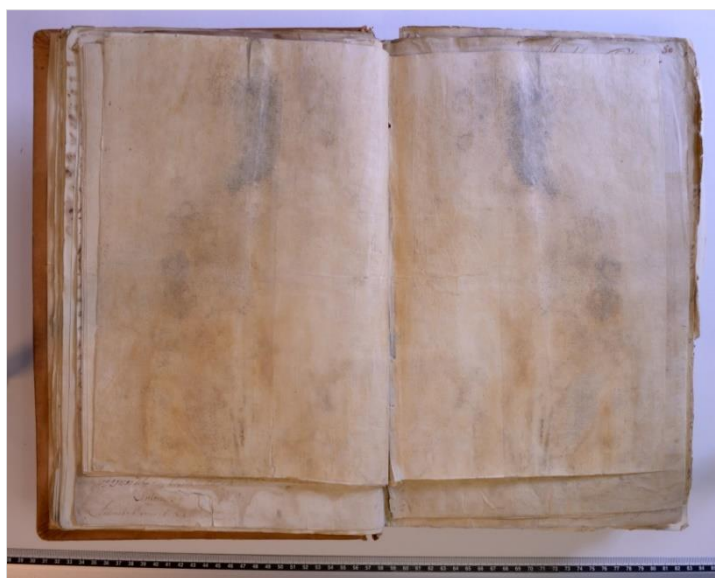


Fig. I 1.3.1 Bifólio 51/52 com reforço aplicado após a costura final do corpo do livro.

1.4 Marcas de água e contra marcas de origem holandesa:

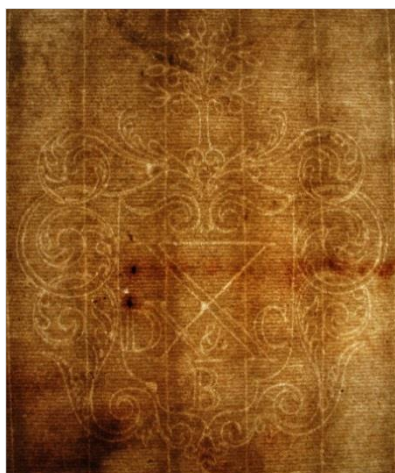


Fig. I 1.4.1 (A) Marca de água DCB



Fig. I 1.4.2 (B) Marca de água
HWC Zoonem

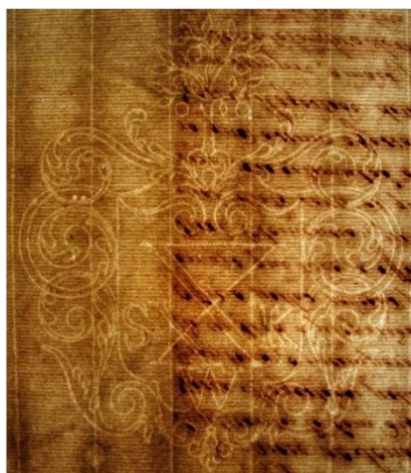


Fig. I 1.4.3 (C) Marca de água
SKW



Fig. I 1.4.4 (A) Contra marca D Cornilius Blauw

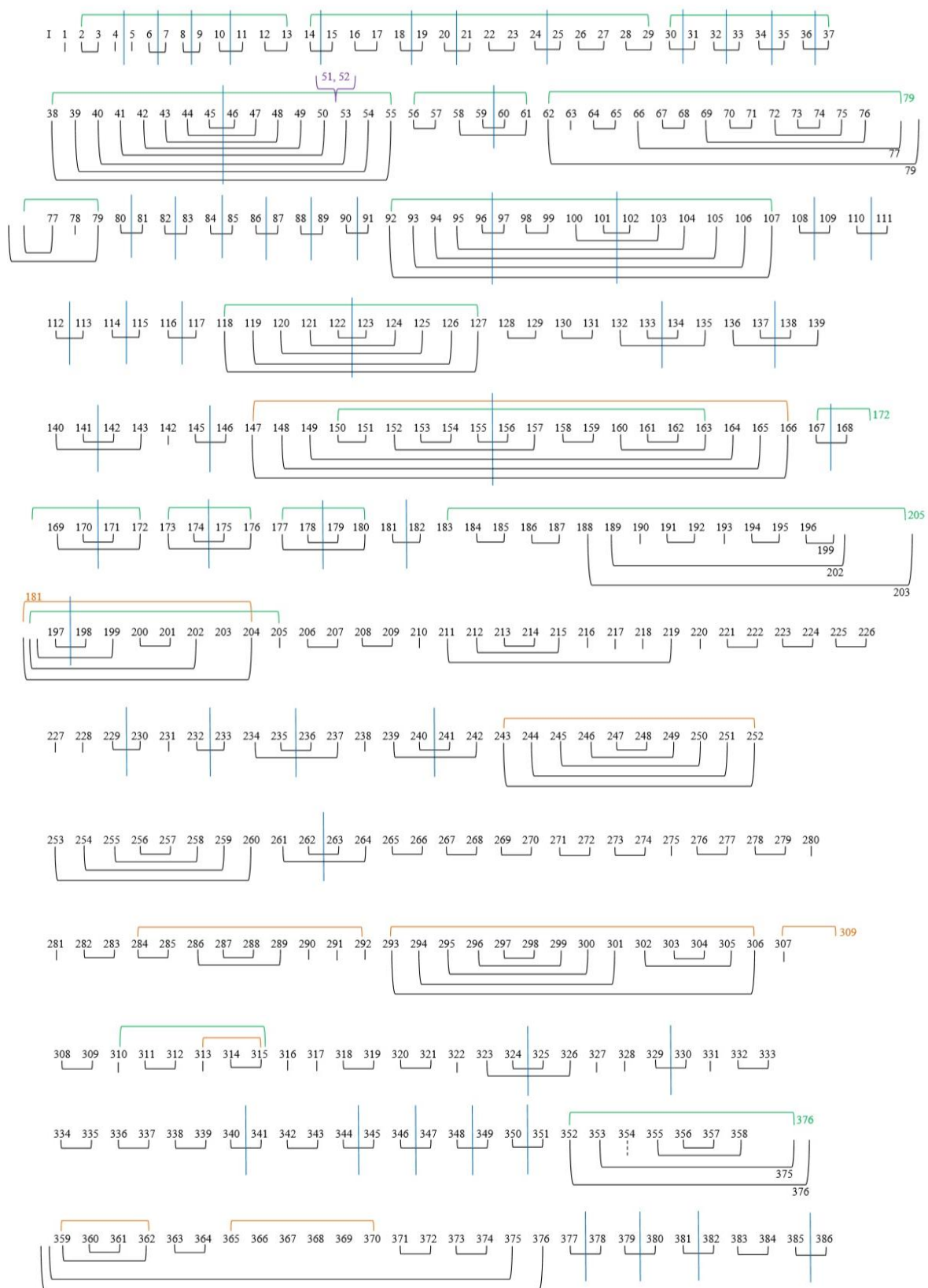


Fig. I 1.4.5 (B) Contra marca H C Wend & Zoonen



Fig. I 1.4.6 (C) Contra marca Sebillé , van Ketel , & Wassenbergh

1.5 Ficha de Colacção – Distribuição de fólios e bifólios e costuras



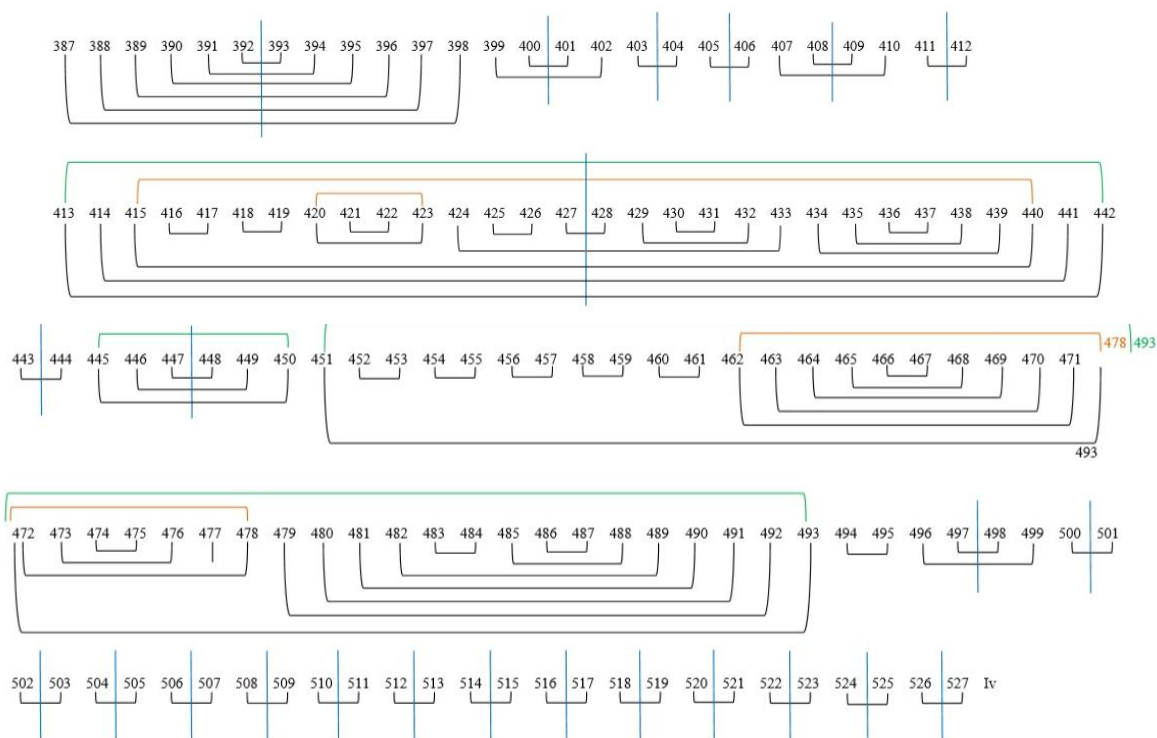


Fig. I 1.5.1 Legenda de cores: caderno com costura de arquivo; caderno com costura final; linha de costura; folios desorganizados.

1.6 Tipologias de costuras encontradas no livro:

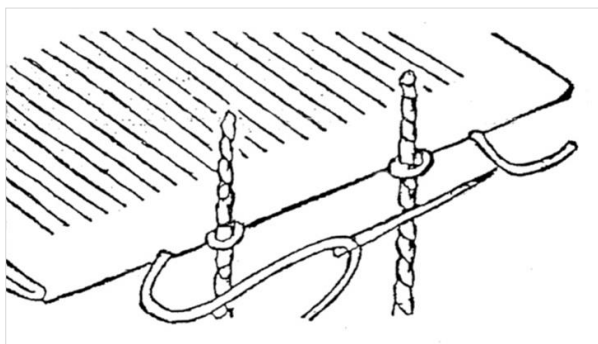


Fig. I 1.6.1 Costura à portuguesa

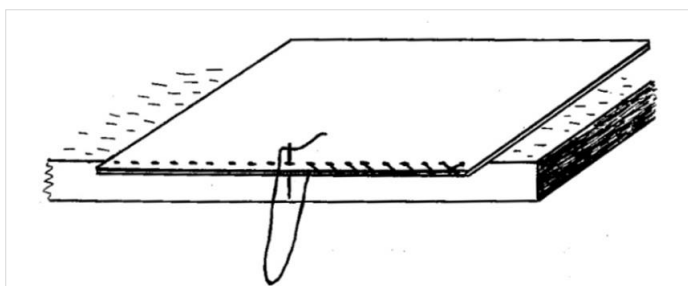


Fig. I 1.6.3 Costura com ponto de luva

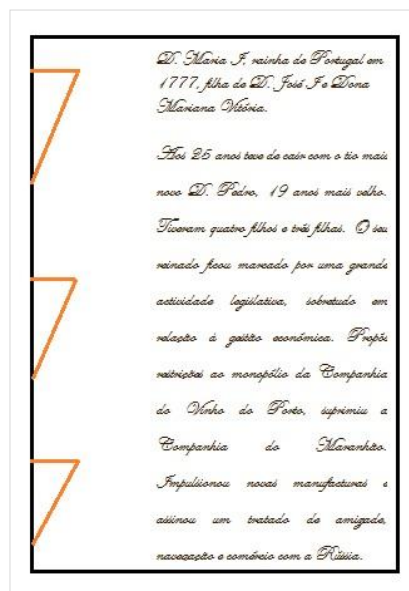


Fig. I 1.6.2 Costura de arquivo

Bibliografia das figuras I 1.6.1 e I 1.6.3:
CAMMARERI, Michel. *La Reliure – pas à pas*. Paris, dessain et tolra, 1990.

Anexo II

1.1 Fotografias dos poros da encadernação do livro, a partir do EL M80, patente no AML.



Fig. II 1.1.1 Poros característicos da pele de ovino

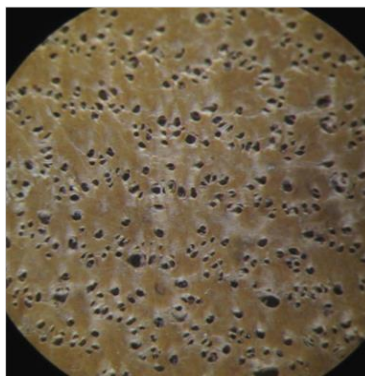


Fig. II 1.1.2 Poros da pele da encadernação

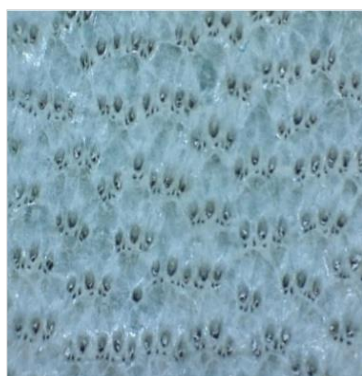


Fig. II 1.1.3 Poros característicos da pele de caprino

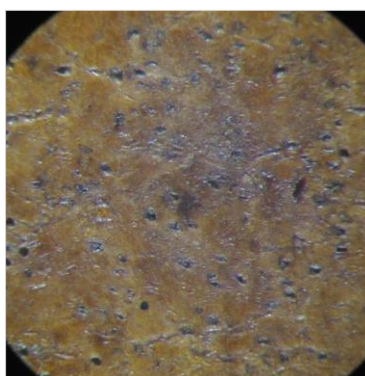


Fig. II 1.1.4 Poros da pele da encadernação afectada pela acção biológica

As figuras de caracterização dos tipos de peles (ovino e caprino) foram retiradas de um trabalho realizado pela Dra. Lina Falcão¹⁷, fotografadas com o microscópio USB Veho.

¹⁷ Dra. Lina Falcão, conservadora restauradora especializada em peles e cabedais históricos, pela Universidade de Lisboa.

Anexo III

1.1 Fotografias Ultravioleta tiradas com a câmara fotográfica Canon G11, com uma lanterna de luz Ultravioleta LLOYTRN® ER336 pertencentes ao gabinete de restauro do AML.

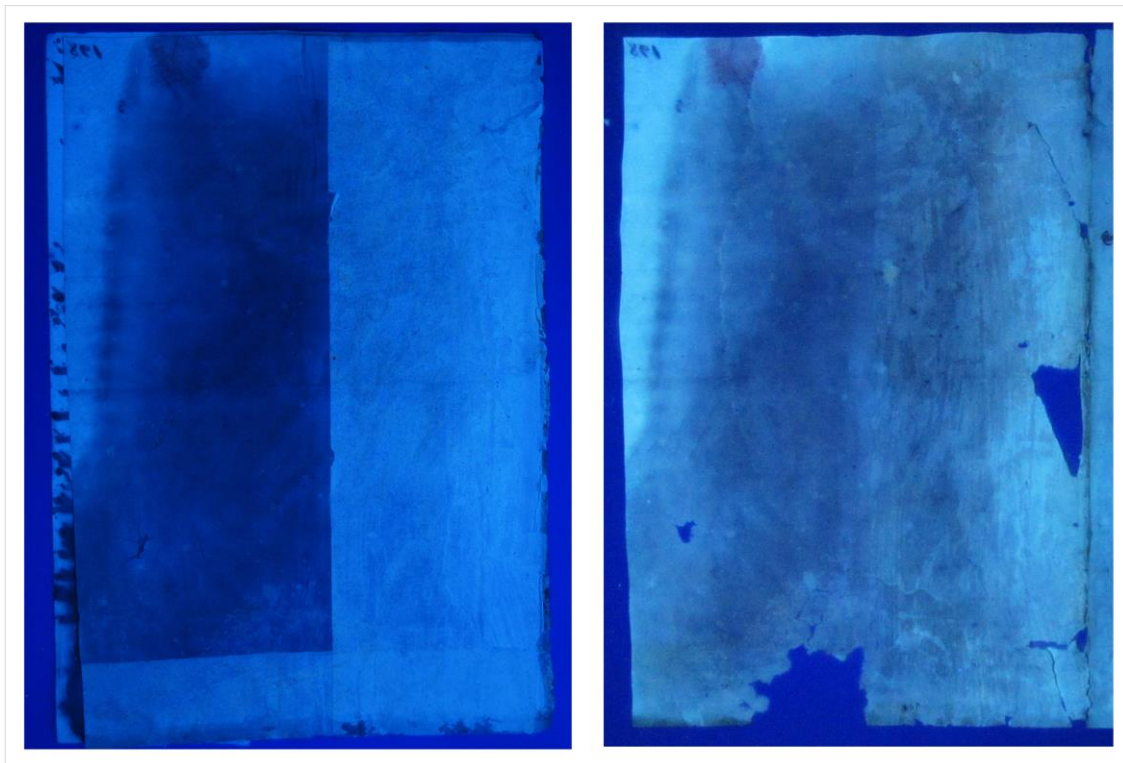


Fig. III 1.1.1 Fotografia do antes (esquerda) e depois (direita) da aplicação da placa de Agar Agar, fólio 204.

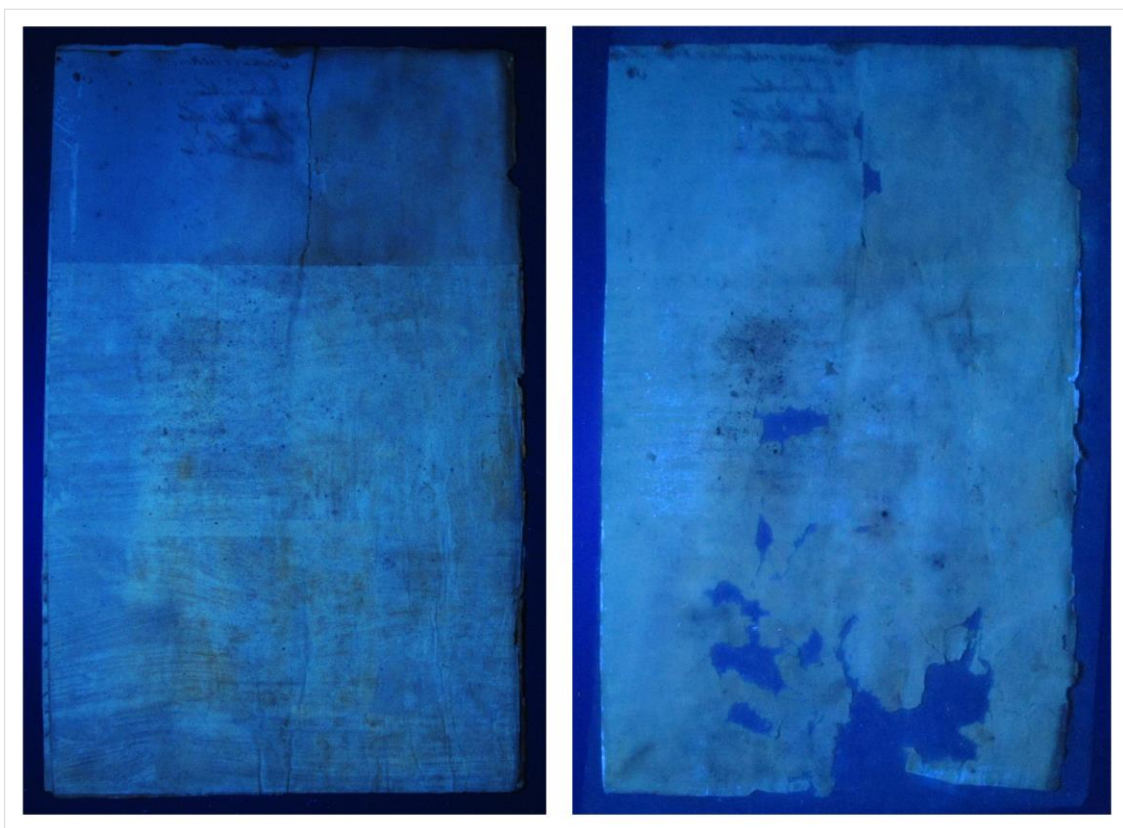


Fig. III 1.1.2 Fotografia do antes (esquerda) e depois (direita) da aplicação da placa de Gellan, fólio 61.

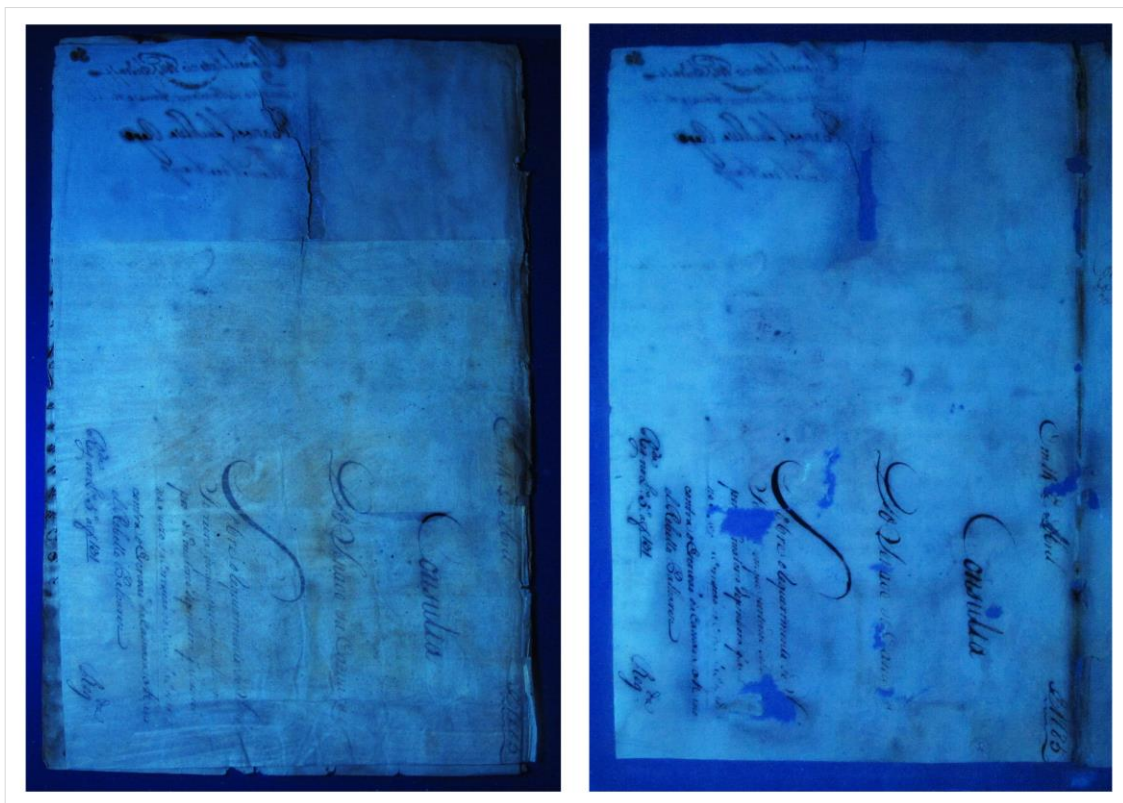


Fig. III 1.1.3 Fotografia do antes (esquerda) e depois (direita) da aplicação do cataplasma, fólio 55.

1.2 Espectros de μ -EDXRF dos suportes e respectivas tintas ferrogálicas.

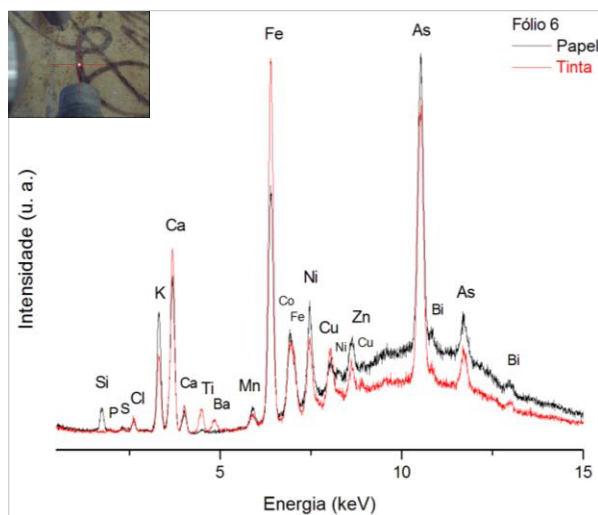


Fig. III 1.2.1 Espectro μ -EDXRF do fólio 6

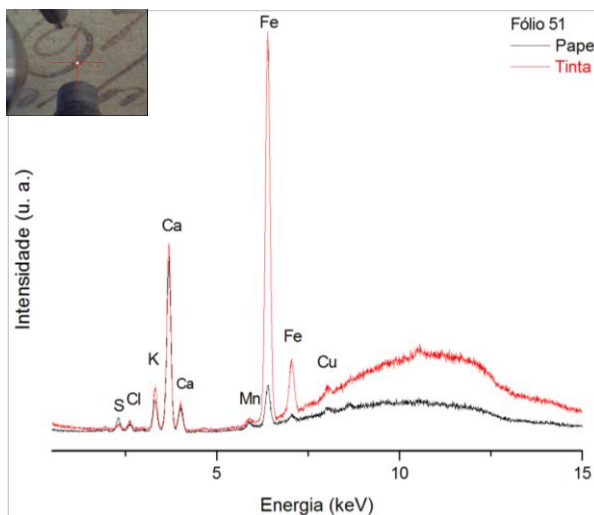


Fig. III 1.2.2 Espectro μ -EDXRF do fólio 51

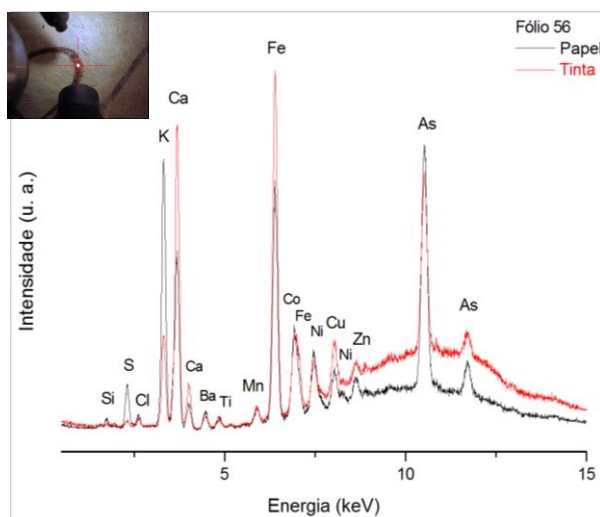


Fig. III 1.2.3 Espectro μ -EDXRF do f3lio 56

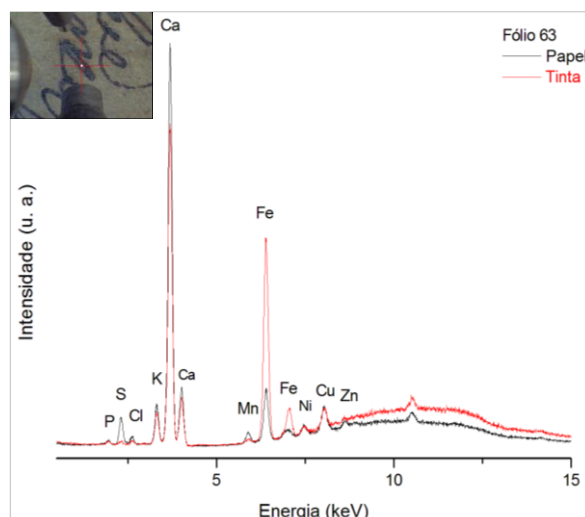


Fig. III 1.2.4 Espectro μ -EDXRF do f3lio 63

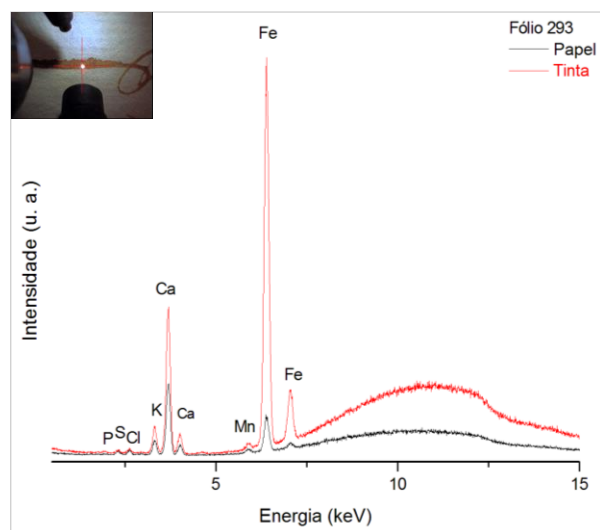


Fig. III 1.2.5 Espectro μ -EDXRF do f3lio 293

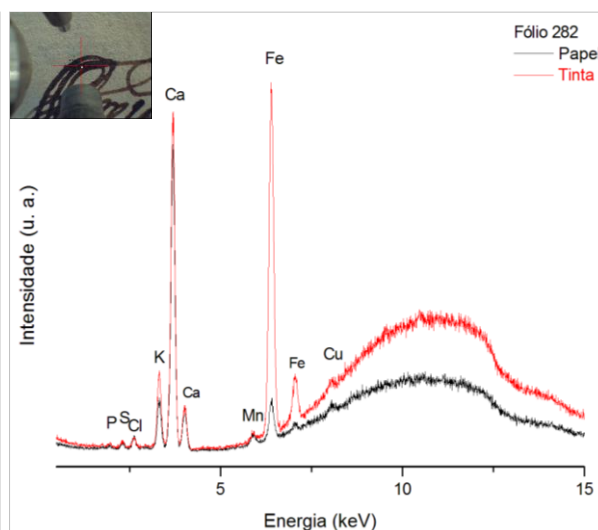


Fig. III 1.2.6 Espectro μ -EDXRF do f3lio 282

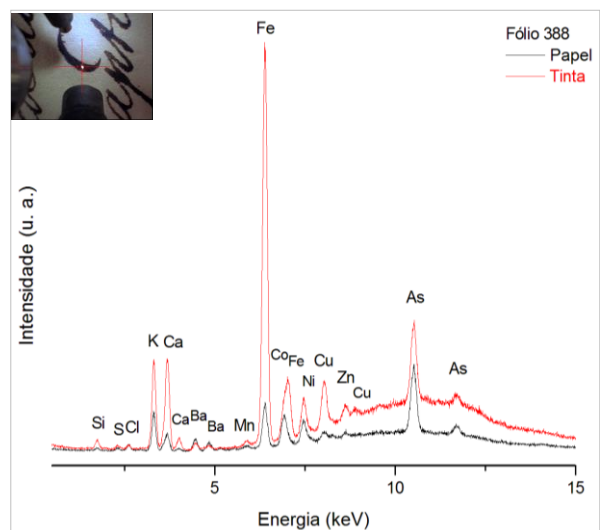


Fig. III 1.2.7 Espectro μ -EDXRF do f3lio 388

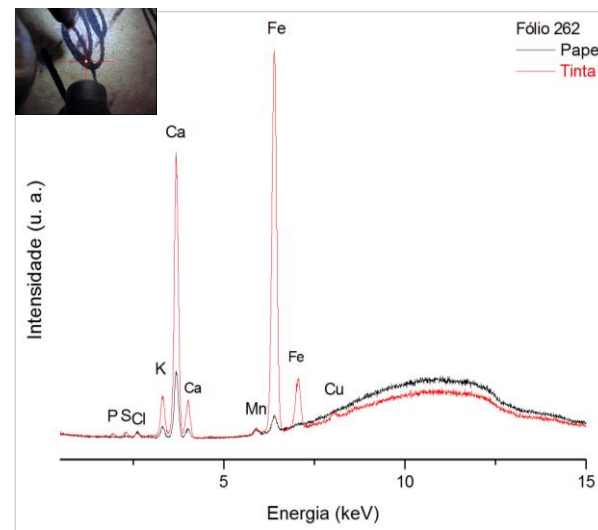


Fig. III 1.2.8 Espectro μ -EDXRF do f3lio 262

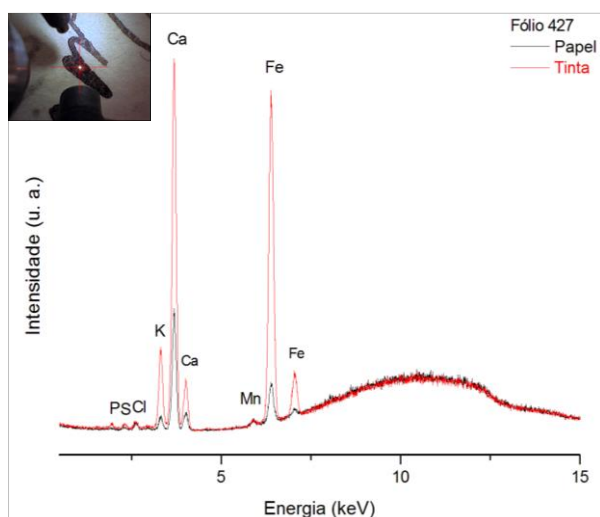


Fig. III 1.2.9 Espectro μ -EDXRF do f3lio 427

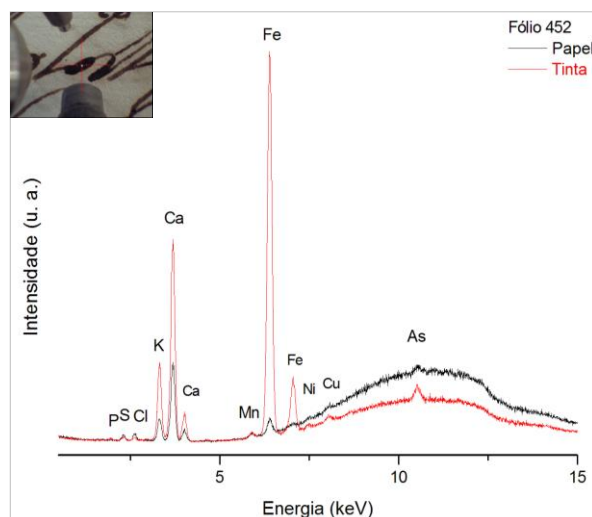


Fig. III 1.2.10 Espectro μ -EDXRF do f3lio 452

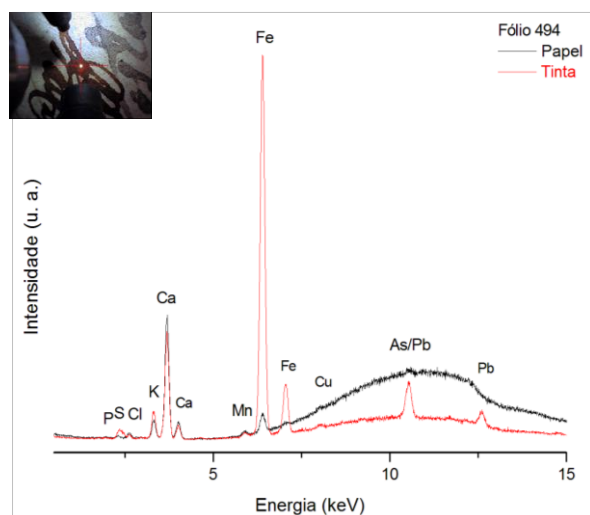


Fig. III 1.2.11 Espectro μ -EDXRF do f3lio 494

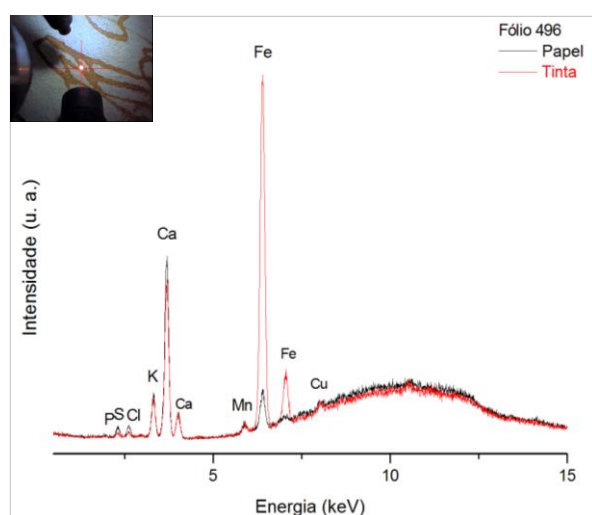


Fig. III 1.2.12 Espectro μ -EDXRF do f3lio 496

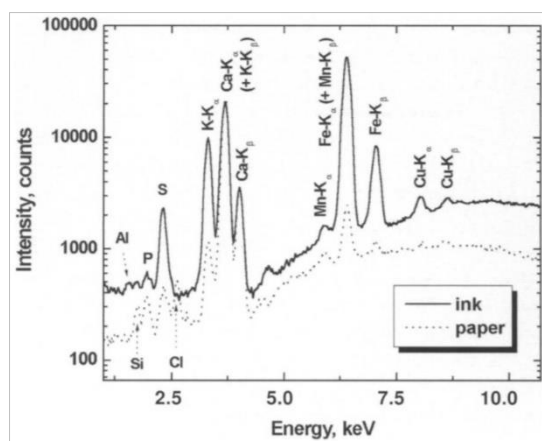


Fig. III 1.2.13 Espectro XRF representativo de uma tinta ferrog3lica hist3rica num suporte de trapo, juntamente com o espectro do suporte (Hahn, et al., 2005)

1.3 Espectros μ -FTIR da base de dados IRUG, d e um carbonato de cálcio e de um óleo de linhaça:

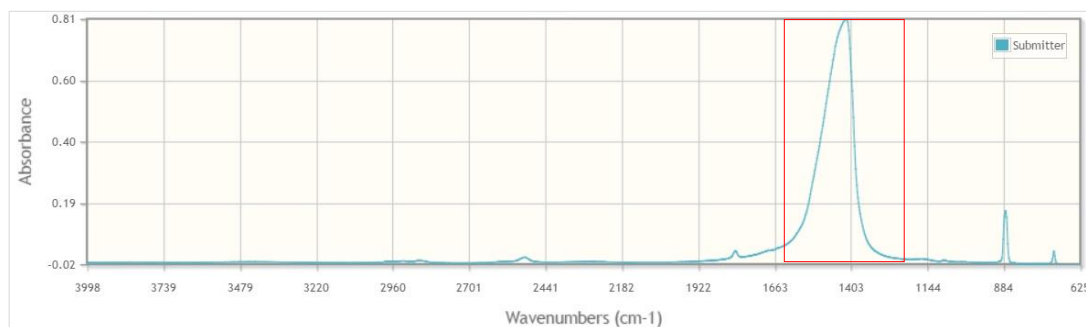


Fig. III 1.3.1 Espectro μ -FTIR de um carbonato de cálcio

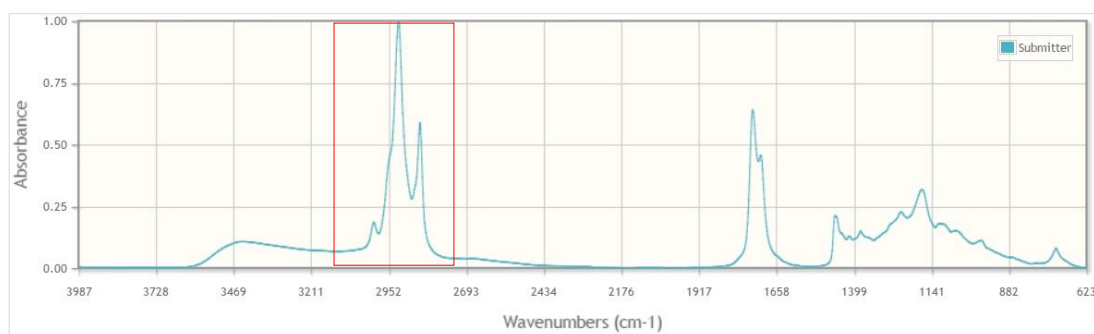


Fig. III 1.3.2 Espectro μ -FTIR de um óleo de linhaça

O óleo apresenta-se entre os picos 2926 e 2855 cm^{-1} , podendo ter sido aplicado na manufatura do papel vegetal com o objectivo de torna-lo transparente e brilhante, e o aparecimento do carbonato de cálcio pode estar relacionado com a manufatura do suporte encontrando-se entre os picos 2851 e 1527/1547 cm^{-1} . (Librando, [?])

Anexo IV

1.1 Problemáticas do livro:

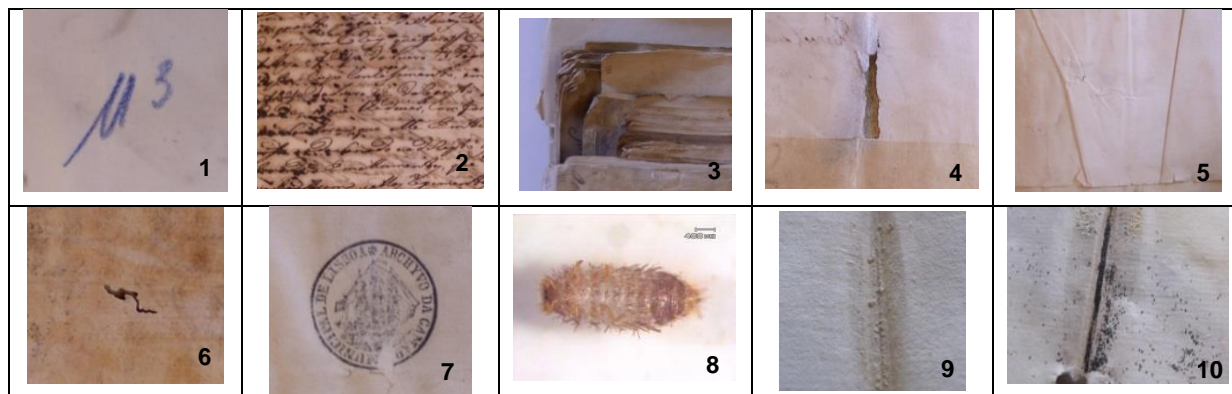


Fig. IV 1.1.1 Representação de 10 problemáticas do livro: 1. Anotações; 2. Oxidação das tintas ferrogálicas; 3. Pontas enroladas; 4. Lacunas; 5. Vincos; 6. Galerias; 7. carimbo AML; 8. Muda de insecto; 9. Pó branco; 10. Pó negro.

1.2 Observação pelo MO das partículas negras características do pó de secagem das tintas ferrogálicas.



Fig. IV 1.2.1 Partículas negras (amp.5x)

Anexo V

1.1 Cálculos das percentagens dos géis rígidos e procedimentos:

Dependendo das concentrações pretendidas calcularam-se as gramas em função da quantidade de solução final.

Placa de Agar Agar 3% (3g – 100ml)

- 1000 ml de água desionizada,
- 30g de Agar Agar em flocos.

Procedimento: efectuou-se o aquecimento da água até ao ponto de ebulição (entre os 90°C e os 100°C), adicionou-se o Agar Agar que se dissolveu e obteve uma boa dispersão dos flocos na solução. Esta solução é colocada numa fôrma de melinex até atingir a temperatura ambiente, solidificando.

Placa de Gellan Gum 1% (1g – 100ml)

- 800 ml de água desionizada;
- 8 g de Gellan;
- 0,32 g de acetato de cálcio que corresponde a uma concentração de 0,4g por 1 litro.

Procedimento: colocou-se a água num recipiente (que possa ir ao microondas), adicionou-se o acetato de cálcio juntamente com o Gellan Gum. O recipiente foi colocado no microondas cerca de 8 minutos até atingir o ponto de ebulição da água. De seguida agitou-se a solução e colocou-se numa forma de melinex até atingir a temperatura ambiente, solidificando.

1.2 Tabela de valores colorimétricos dos parâmetros colorimétricos L* a* b*, antes e depois da aplicação dos três tratamentos aos fólhos.

Tabela V 1.2.1 Valores de colorimetria							
Método	Nº de fólhos	Antes da Intervenção			Após a intervenção		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
Agar Agar	7	84,74	3,16	18,64	88,09	1,82	12,74
	204	73,07	4,92	19,51	73,39	5,60	18,70
	314	74,37	5	21,86	82,10	4,29	16,56
	358	85,95	1,48	15,87	89,24	2,90	13,78
Gellan Gum	6	76,31	4,61	26,05	85,05	2,48	14,49
	55v	86,15	0,96	13,61	87,24	0,67	10,80
	57	79,62	4,13	20	81,57	3,12	17,13
	71v	67,63	8,37	27,19	79,36	4,86	17,33
Cataplasma	55v	76,52	3,83	21,18	85,71	1,86	12,30
	57	75,79	4,14	23,44	80,59	3,33	17,65
	Média	79,02	3,83	20,59	82,94	2,97	15,03
	Desvio padrão	6,4	2,02	4,35	4,03	1,40	2,45

Modelo CIELab: Parâmetros Luminosidade (L*): 0 (preto) ao 100 (branco); Parâmetros Cor: a*: -60 (cor verde) a 60 (cor vermelha); b*, -60 (cor azul) a 60 (cor amarela).

As diferenças de cor antes e após as intervenções são acentuadas e positivas, existindo uma melhoria de tonalidade dos suportes, nomeadamente, a diminuição da tonalidade amarela para uma tonalidade branca, depois do destacamento dos reforços, justificando a eficácia das técnicas. Os fólhos tratados com o cataplasma enzimático, foram posteriormente submetidos a uma limpeza em ambos os lados com uma placa de Agar Agar a 3%, podendo ser um factor determinante para a mudança de cor do suporte. A heterogeneidade do suporte, do reforço e da cola aplicada de forma irregular, revelaram-se factores influenciáveis na determinação das medições colorimétricas antes e depois dos tratamentos.

1.3 Metodologia do CO₂ supercrítico e tabela dos parâmetros colorimétricos L* a* b*, antes e depois da aplicação deste método.

A metodologia utilizada consistiu na introdução das duas amostras numa célula de alta pressão, colocada posteriormente dentro de um banho de água aquecida a uma temperatura constante de 40°C, utilizando um controlador (Hart Scientific, Model 2200). Um fluxo de uma mistura de CO₂ (98,13%), isopropanol (1,64%) e água (0,23%), foi adicionado utilizando duas bombas de líquidos Gilson (modelos 305 e 306) até, ser atingida a pressão desejada dentro do reactor, de 15 Mpa. Todo o ensaio foi efectuado de um modo contínuo e com um caudal de 5 mL/min, durante 150 minutos. A pressão operacional foi mantida constante com o auxílio de um regulador de pressão (Jasco 880-81) e a pressão no interior da célula de alta pressão foi controlada com um transdutor de pressão (Setra Systems Inc., Model 204) com uma precisão de ± 100 Pa. No final do procedimento, apenas CO₂ puro foi introduzido na célula a um caudal de 5 mL/min durante 90 minutos, com o intuito de limpar as estruturas e remover o excesso de isopropanol. Posteriormente, procedeu-se lentamente à despressurização do sistema.

Tabela V 1.3.1 Aplicação de CO ₂ supercrítico						
Nº fólho	Antes da intervenção			Depois da Intervenção		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
fl 52 ref (a)	58,3	10,33	26,13	72,2	5,83	22,66
fl 52 ref (b)	63,6	8,43	27,23	71,7	4,4	20,23
fl 204	84,1	4	19,19	85,59	2,98	17,07
fl 204 ref	79,3	4,84	21,68	84,7	3,27	21,46
Média	71,3	6,9	23,55	78,54	4,12	20,35
Desvio Padrão	12,27	2,99	3,77	7,63	1,29	2,40

1.4 Medições de pH.

Realizaram-se medições de pH com um medidor *370 pH Meter*, constituído basicamente por um eléctrodo e um potenciómetro que indica a leitura do eléctrodo. O medidor foi calibrado de acordo com os valores de cada solução de calibração, e a leitura do aparelho é feita em função da leitura que o eléctrodo gera quando submerso, ou seja, colocando-se uma gota de água desionizada em cada zona do fólho antes e depois dos tratamentos. O suporte irá absorver a gota, permitindo que o

electrodo realize uma leitura do pH correspondente. Este procedimento serve para compreender se os tratamentos efectuados alteraram ou não a acidez, a neutralidade ou a alcalinidade do suporte, a partir das concentrações de iões de hidrogénio presentes no substrato.

Nos tratamentos com o Agar Agar e com o cataplasma, verificam-se aumentos ténues do pH, mantendo-se em geral entre os valores 5.69 e 7.30. No fólho 6 houve uma descida do pH, indicando deste modo, que a utilização do Gellan Gum não interferiu sobre os ácidos presentes no suporte. Os resultados não apresentaram um padrão de melhoria da estabilidade química do papel conferida pelo pH, podendo-se concluir que, apesar da absorção de ácidos pelos géis rígidos, não houve grande influência dos tratamentos.

Tabela V 1.4.1 Medições de pH			
Método	Nº de fólhos	pH antes	pH depois
Agar Agar	7	5,21	5,82
	204	5,43	6,00
	314	4,97	6,30
	358	6,60	7,30
Gellan Gum	6	6,60	5,94
	71	4,74	6,08
Cataplasma	55	5,30	6,40
	57	5,44	5,69

1.5 Fotografia das placas de Agar Agar e Gellan Gum: visualização da transparência de cada material.

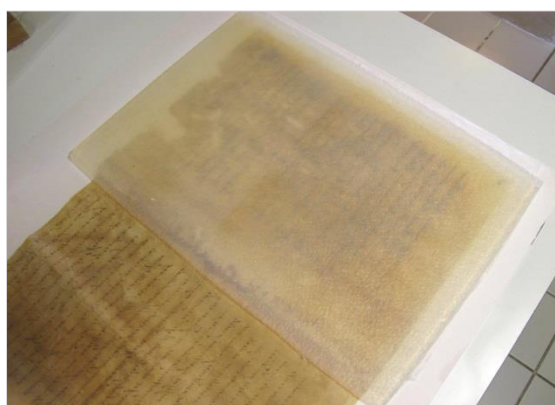


Fig. V 1.5.1 Aplicação de placa de Agar Agar a 3% no fólho 71



Fig. V 1.5.2 Aplicação de placa de Gellan a 1% no fólho 55

Anexo VI

1.1 Avaliação da disposição das fibras antes e depois das intervenções

Verifica-se que nas figuras 1.1, 1.2 e 1.5, 1.6, não existe movimentos consideráveis das fibras do papel, no entanto, observou-se pontualmente alguns levantamentos de fibras, que devem estar associadas com o levantamento do reforço em zonas com o adesivo mais viscoso.



Fig. VI 1.1 Fibras do fólio 204 antes da utilização do Agar Agar

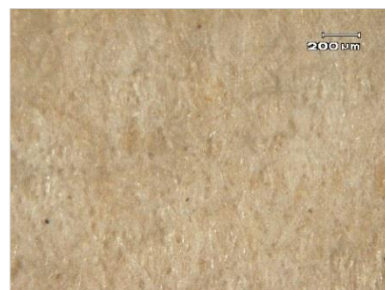


Fig. VI 1.2 Fibras do fólio 204 depois da utilização do Agar Agar



Fig. VI 1.3 Fibras do fólio 71 antes da utilização do Gellan



Fig. VI 1.4 Fibras do fólio 71 depois da utilização do Gellan



Fig. VI 1.5 Fibras do fólio 57 antes da utilização do Cataplasma



Fig. VI 1.6 Fibras do fólio 57 depois da utilização do Cataplasma



Fig. VI 1.7 Exemplo de área de escrita com reforço, fólio 71



Fig. VI 1.8 Exemplo de área de escrita sem reforço, fólio 71

Nas figuras 1.7 e 1.8, não existiu levantamento de zonas de escrita aquando o destacamento dos reforços quer para o Gellan Gum quer pelas outras duas metodologias. Nas situações em que o reforço se encontrava muito ligado ao suporte nas zonas de escrita, optou-se por deixar o reforço

para não perder informação documental. Quimicamente os suportes apresentam uma cor mais branca, estando este factor associado à estabilidade dos mesmos, pela perda da acidez a médio e longo prazo, e a sua estrutura física (disposição das fibras) manteve-se maioritariamente inalterada.

1.2 Intervenção e proposta de preservação

1.2.1 Tratamento para os fólhos reforçados

As intervenções realizadas ao livro como o desmembramento total do corpo do livro e da encadernação, contribuíram para a secagem dos fólhos/bifólhos (individualmente abertos) durante várias semanas, inseridos numa câmara de ventilação. Após diminuição acentuada da humidade intrínseca dos fólhos, realizaram-se etapas de higienização dos fólhos e de neutralização dos microorganismos. No processo de higienização procedeu-se à limpeza individual dos fólhos, recorrendo a um tecido de microfibras e a um pincel para eliminar sujidades superficiais (pós acumulados, partículas negras, e pó branco-DDT). De seguida efectuou-se a neutralização dos microorganismos através da total pulverização dos fólhos, utilizando uma solução de água (30%) e etanol (70%). Este último procedimento tem como propósito inibir o desenvolvimento desta problemática.

Para os fólhos reforçados, e de acordo com a percentagem de cola e o nível de deterioração da mesma, é necessário realizar o destacamento dos papéis vegetais, seleccionando entre os três métodos que mais se adequem ao tipo de suporte. Posteriormente devem ser realizadas consolidações necessárias com papel técnico japonês¹⁸, assim como preenchimentos nas áreas de lacuna com um papel japonês com tonalidade e espessura semelhantes. Por fim, os fólhos/bifólhos devem ser planificados na prensa para eliminar vincos e rugas, devolvendo assim a sua forma física original. Veja-se o exemplo seguinte.

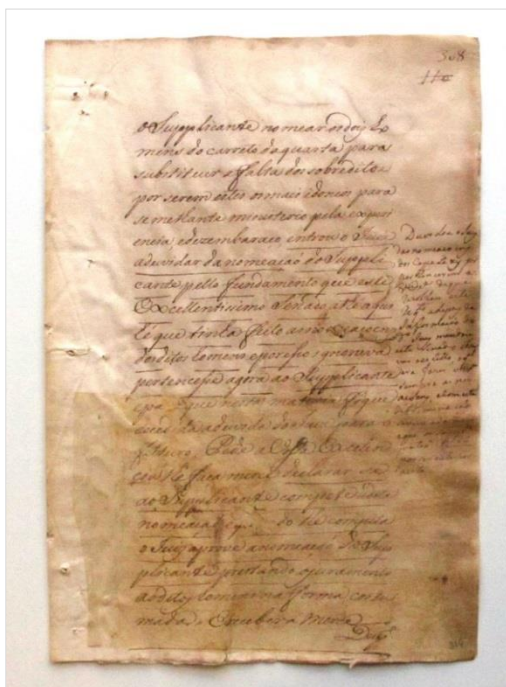


Fig. VI 1.2.1 Fólio 314 antes do tratamento

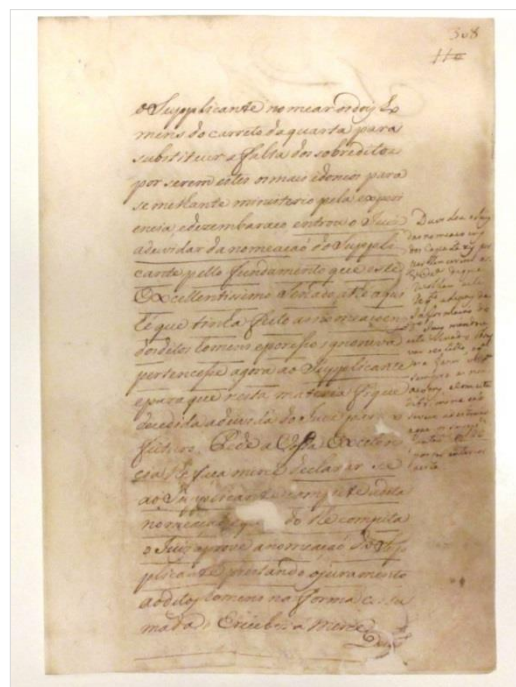


Fig. VI 1.2.2 Fólio 314 depois do tratamento

¹⁸ Papel técnico japonês: 100% papel de Kozo com longas fibras, resistente e acid-free.

1.2.2 Tratamento para os fólhos não reforçados

Relativamente aos fólhos que não apresentam reforços, mas que exibem tintas ferrogálicas em vários estados de deterioração e algumas manchas de sujidade, propõe-se a utilização de uma placa de Agar Agar a 3%, nas frentes e versos dos documentos, por ser uma boa técnica de limpeza e pela sua acessibilidade económica. Após esta etapa devem ser consolidados e preenchidos da mesma forma descrita no ponto anterior (Anexo VI 1.2.1).

Depois do tratamento de todos os fólhos/bifólhos, deve ser realizada a costura final de acordo com o registo da ficha de colacção, dispondo os fólhos e os bifólhos nos cadernos respectivos, para os unir por meio de uma costura à portuguesa. De seguida proceder-se-á ao membramento do conjunto, utilizando as mesmas pastas e pele de encadernação. Ambos serão igualmente sujeitos a uma limpeza superficial, consolidação do suporte, e no caso da pele, de uma hidratação. Os materiais e metodologias serão seleccionados de acordo com o estado de conservação apresentado pela peça.

1.3 Conservação preventiva

O manuseio frequente deste tipo de obras com estas características põe em causa a coesão do conjunto, conduzindo-o à progressiva deterioração, através de alguns fenómenos bem visíveis, como a ruptura dos nervos e dos fios de costura, assim como, o destacamento da lombada e consequentemente o destacamento das pastas e das guardas. Por estes motivos, propõe-se a adopção de medidas de conservação preventiva, com o objectivo de manter a integridade física e química da peça e evitar alterações futuras. Começando pela realização de uma ficha descritiva de monitorização, restrição de acesso e manipulação da obra, controlo de manutenção e higienização regular da sala onde a peça irá ser armazenada.

Finalizado o tratamento do livro, (que se irá desenvolver posteriormente) este voltará para a sala de reserva do AML, e será fundamental que o acondicionado seja numa caixa *acid-free* ajustada à dimensão do livro, mantendo a integridade física do mesmo, através da criação de um microclima estável, diminuindo desta forma o desenvolvimento de factores intrínsecos como a actividade dos microorganismos. Existem ainda factores extrínsecos que devem ser monitorizados, como a humidade relativa (HR), temperatura (T) ambiente e a iluminação. A HR é um factor que contribui para a deterioração dos objectos, uma vez que a água é uma componente que desencadeia reacções químicas e biodeterioração. Para este tipo de espólio recomenda-se que a HR se encontre nos 50-60% (Briggs, 1987). A T é um factor que idealmente deve estar entre os 15-20°C, encontra-se interligado com a HR e este oscila de acordo com a T. Por vezes torna-se complicado monitorizar estes dois factores em simultâneo, devido ao próprio edifício (onde se encontra situado), assim como, as temperaturas exteriores versus as temperaturas interiores (Briggs, 1987).

O espólio do AML encontra-se em pisos subterrâneos, onde as fontes de iluminação são artificiais, não havendo grande impacto da luz sobre as peças. Todavia, no caso em que as peças tenham que ser expostas, não são recomendadas luz directa do sol e luz UV. Em situações em que seja necessário luz solar para iluminar o espaço, as janelas devem ser de duplo vidro com filtro UV ou equipadas com um tecido escuro que controle a passagem da luz solar (Briggs, 1987).